

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-199162

(43)Date of publication of application : 06.08.1996

---

(51)Int.Cl. C09K 11/06

H05B 33/14

---

(21)Application number : 07-010918 (71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 26.01.1995 (72)Inventor : HOSOKAWA CHISHIO  
KAWAMURA HISAYUKI

---

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce the subject element having long life to cause little variation of the luminescent color after driving for a long period, exhibiting high luminescent efficiency and suitable for a display for information industry equipments, etc., by adding a specific amount of a specific fluorescent dopant to a recombination area and a light-emitting area.

CONSTITUTION: This organic electroluminescence element is provided with an organic compound layer having a recombination area to cause the recombination of holes and electrons and a light-emitting area to emit light in response to the recombination and a pair of electrodes sandwiching the organic compound layer. The recombination area or the light-emitting area contains 0.1-8wt.% of a fluorescent dopant consisting of a compound of formula I (Ar1 to Ar3 are each a 1-10C alkyl, a 6-30C aryl or a heterocyclic

group and at least one of the groups is a  $\geq 12$ C condensed polycyclic hydrocarbon group) or a compound of formula II (Ar4 to Ar7 are each a 1-10C alkyl, a 6-30C aryl or a heterocyclic group; Ar8 is a 6-30C arylene or a bivalent heterocyclic group; at least one of Ar4 to Ar8 is a  $\geq 12$ C condensed polycyclic hydrocarbon group).

\* NOTICES \*

**JPO and INPIT are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.



## CLAIMS

---

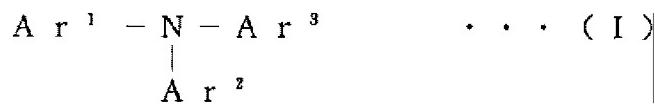
[Claim(s)]

[Claim 1] In an organic electroluminescence element characterized by comprising the following, it is general formula (I) as a fluorescence dopant to the above-mentioned recombination area and/or a luminous region.

An organic compound layer which has at least a luminous region which answers a recombination area and this recombination which an electron hole and an electron recombine, and emits light.

An electrode of a couple which pinches this organic compound layer.

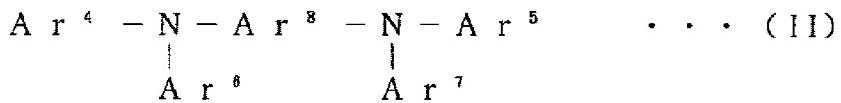
[Formula 1]



[Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup>, and Ar<sup>3</sup> among a formula, Although the alkyl group of the carbon numbers 1-10, the aryl group of the carbon numbers 6-30, or a heterocyclic group is shown, respectively, and they may be mutually the same or it may differ, at least one of them is a with a carbon numbers of 12 or more condensed

multi-ring hydrocarbon group. ]And general formula (II)

[Formula 2]



[Ar<sup>4</sup>, Ar<sup>5</sup>, Ar<sup>6</sup>, and Ar<sup>7</sup> show the alkyl group of the carbon numbers 1-10, the aryl group of the carbon numbers 6-30, or a heterocyclic group among a formula, respectively, Although they may be mutually the same, or it may differ and Ar<sup>8</sup> shows the allylene group of the carbon numbers 6-30, or the heterocyclic group of bivalence, at least one of Ar<sup>4</sup> - the Ar<sup>8</sup> is a with a carbon numbers of 12 or more condensed multi-ring hydrocarbon group. The organic electroluminescence element characterized by the thing selected from the compounds expressed with ] made to contain a kind at 0.1 to 8% of the weight of a rate at least.

[Claim 2]The organic electroluminescence element according to claim 1 which makes a luminous layer come to contain a fluorescence dopant.

[Claim 3]The organic electroluminescence element according to claim 1 whose element composition is the anode / hole injection layer / luminous layer /

**electronic injection layer / negative pole.**

**\* NOTICES \***

**JPO and INPIT are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] That there is little change of the luminescent color in more detail even if it drives for a long time etc. has a long life about an organic electroluminescence (it is hereafter written as EL) element, and this invention relates to an efficient organic EL device.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since it has the features, like it is excellent in shock resistance since the EL element using electroluminescence has high visibility and is a perfect solid state component because of self-luminescence, the use as a light emitting device in various displays attracts attention. Since there are an

inorganic EL element which uses an inorganic compound for a luminescent material, and an organic EL device which uses an organic compound in this EL element, among these the organic EL device can make impressed electromotive force low substantially, that utilization research is positively made as a next-generation display device.

[0003]By the way, in order to develop a long lasting and efficient blue light element in this organic EL device, It is directed towards the research on blue light material by power until now, and Various blue light materials, For example, a high-intensity and efficient JISUCHIRIRU arylene system blue light material (JP,2-247278,A), a high-intensity chelate system blue light material (JP,5-198378,A), a high-intensity diamine system blue light material (JP,6-220437,A), etc. are indicated. However, although such blue light materials were usually used with the composition of the anode / hole-injection transporting bed / luminous layer / electron injection transporting bed / negative pole and the performance was demonstrated, While it may not necessarily be satisfied in respect of a life and (1) driving time passes, for example, there are problems, like the reduction-by-half life at the time of being (2) initial-luminance 100 cd/m<sup>2</sup> from which a color greens and the luminescent color changes is as short as

about 1000 hours (thousands of hours or more are required practically).

[0004]On the other hand, although the element which uses as the material of a luminous layer the compound which has a structure similar to the fluorescence dopant in this invention is proposed (JP,6-220437,A), about the function of the fluorescence dopant added in very small quantities, reference is not made at all.

The JISUCHIRIRU arylene system material which is an electric charge pouring adjuvant which a luminous layer is made to add is indicated by JP,6-9953,A and International Patent Publication No. 6157 [ 94 to ]. Although this material works also as a fluorescence dopant, the reduction-by-half life of the element using this thing was as short as about (initial luminance 100 cd/m<sup>2</sup>) 1000 hours, and the improvement was called for.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]An object of this invention is to improve the fault which such a conventional organic EL device has, and for it to have a long life that there is little change of the luminescent color even if it drives for a long time etc., and to provide an efficient organic EL device.

[0006]

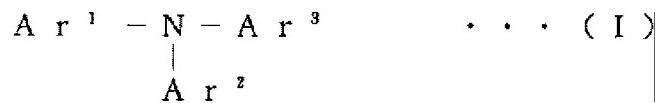
[Means for Solving the Problem]As a result of repeating research wholeheartedly

that this invention persons should develop a long lasting and efficient organic EL device, even if there are few coupling regions of an electron hole of an element and an electron or luminous regions, to either as a fluorescence dopant, By making a specific compound contain at a predetermined rate, it found out that the purpose could be attained. This invention is completed based on this knowledge. Namely, an organic compound layer which has at least a luminous region which this invention answers a recombination area and this recombination which an electron hole and an electron recombine, and emits light, In an organic electroluminescence element provided with an electrode of a couple which pinches this organic compound layer, it is general formula (I) as a fluorescence dopant to the above-mentioned recombination area and/or a luminous region.

[0007]

[Formula

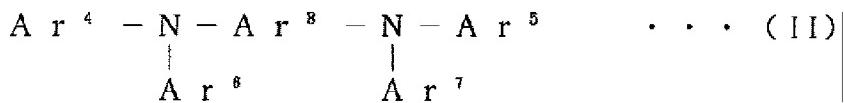
3]



[0008][Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup>, and Ar<sup>3</sup> among a formula, Although an alkyl group of the carbon numbers 1-10, an aryl group of the carbon numbers 6-30, or a heterocyclic

group is shown, respectively, and they may be mutually the same or it may differ, at least one of them is a with a carbon numbers of 12 or more condensed multi-ring hydrocarbon group. ]And general formula (II) [0009]

[Formula 4]

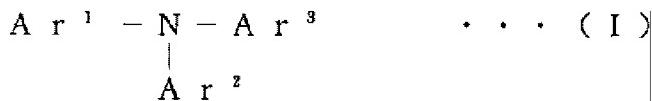


[0010][ $Ar^4$ ,  $Ar^5$ ,  $Ar^6$ , and  $Ar^7$  show the alkyl group of the carbon numbers 1-10, the aryl group of the carbon numbers 6-30, or a heterocyclic group among a formula, respectively, Although they may be mutually the same, or it may differ and  $Ar^8$  shows the allylene group of the carbon numbers 6-30, or the heterocyclic group of bivalence, at least one of  $Ar^4$  - the  $Ar^8$  is a with a carbon numbers of 12 or more condensed multi-ring hydrocarbon group. The organic EL device characterized by the thing selected from the compounds expressed with ] made to contain a kind at 0.1 to 8% of the weight of a rate at least is provided.

The fluorescence dopant used in this invention is general formula (I).

[0011]

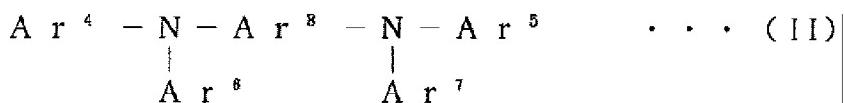
[Formula 5]



[0012] Or general formula (II)

[0013]

[Formula 6]



[0014] It is a compound which comes out and has the structure expressed. In the above-mentioned general formula (I) and (II), Ar<sup>1</sup> - Ar<sup>7</sup> show the alkyl group of the carbon numbers 1-10, the aryl group of the carbon numbers 6-30, or a heterocyclic group, respectively. Here as an example of the alkyl group of the carbon numbers 1-10, A methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, n-butyl group, an isobutyl group, a sec-butyl group, t-butyl group, etc. are mentioned. As an example of the aryl group of the carbon numbers 6-30, non-condensed hydrocarbon groups and condensed multi-ring hydrocarbon groups, such as a phenyl group, a biphenyl group, and a terphenyl group, are mentioned. That whose carbon number which forms a ring preferably as this condensed multi-ring hydrocarbon group is 18 or less, For example, a

pentalenyl group, an indenyl group, a naphthyl group, an azulenyl group, the Cheb Tare Nils group, a BIFENIRENIRU group, as-inda SENIRU group, a fluorenlyl group, s-inda SENIRU group, an ASENAFUCHIRENIRU group, a play adenyl group, an ASENATU thenyl group, a phenalenyl group, A phenan tolyl group, an anthryl group, a fluoran thenyl group, an ASEFENANTORIRENIRU group, the ASEAN TORIRENIRU group, a TORIFENIRENIRU group, a pyrenyl group, a KURISENIRU group, a NAFTA SENIRU group, etc. are mentioned.

[0015]As an example of a heterocyclic group, A pyridyl group, a pyrimidyl group, a pyrazinyl group, a thoriadinyl group, a furanyl group, a pyrrolyl group, a thiophenyl group, a quinolyl group, a bear RINIRU group, a benzofuranyl group, a benzimidazolyl group, a benzoxazolyl group, a dibenzofuranyl group, a benzo thiophenyl group, A dibenzo thiophenyl group, an indolyl group, a carbazolyl group, a pyrazolyl group, an imidazolyl group, an oxazolyl group, an isoxazolyl group, a thiazolyl group, an indazolyl group, a benzothiazolyl group, a pyridazinyl group, a SHINNORIRU group, a chnae-cortex ZORIRU group, a quinoxalyl group, A phthalazinyl group, a phthalazine JIONIRU group, a FUTARUAMIJIRU group, a clo MONIRU group, a naphtho RAKUTAMIRU group, a kino RONIRU group, o-sulfobenzonic acid IMIJIRU group, a maleic acid

IMIJIRU group, a NAFTA RIJINIRU group, a benz imidazolo nil group, a benz oxazolo nil group, A benzothia ZORONIRU group, a benzo CHIAZO thionyl group, a chnae-cortex ZORONIRU group, a kino KISARONIRU group, a lid RAZONIRU group, a dioxo pyrimidinyl group, a pyrid nil group, an ISOKI slag nil group, an isoquinolinyl group, an isothiazolyl group, a benz isoxazolyl group, a benzisothiazolyl group, An inda JIRONIRU group, an acridinyl group, an AKURIDONIRU group, a quinazoline JIONIRU group, quinoxaline. The Gio Nils group, a benzoxazine JIONIRU group, a benzo KISAJI nonyl group, a NAFTA RUIMIJIRU group, etc. are mentioned.

[0016]On the other hand, Ar<sup>8</sup> shows an allylene group of the carbon numbers 6-30, or a heterocyclic group of bivalence. Here, as an allylene group of the carbon numbers 6-30, or a heterocyclic group of bivalence, an aryl group illustrated, for example by explanation of Ar<sup>1</sup> - Ar<sup>7</sup> or a basis of bivalence excluding one hydrogen atom from heterocycle can be mentioned. As other allylene groups, JIARI Wren ARUKAN groups, such as a diphenylenepropane group and a diphenylenemethane group, JIARI Wren ARUKAN groups, such as a diphenylenecyclohexane group and a diphenylene cyclopentane group, The Zia Lee Wren thioether groups, such as the Zia Lee Wren ether groups, such as

a diphenylene ether group, and a diphenylene thioether group, N-ARIRUJI arylene amine groups, such as N-phenyldiphenylene amine group, N-NAFUCHIRUJI naphthylene amine group, and N-phenylcarba ZORIREN group, Furthermore, diaryl thiophenes, such as a divalent basis of a diphenylthiophene and diphenyl bithiophene, or a diaryl bithiophene group can be mentioned preferably. Although this Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup>, and Ar<sup>3</sup> may be mutually the same or it may differ, at least one of them needs to be a with a carbon numbers of 12 or more condensed multi-ring hydrocarbon group. Although Ar<sup>4</sup>, Ar<sup>5</sup>, Ar<sup>6</sup>, and Ar<sup>7</sup> may be mutually the same or it may differ, at least one of Ar<sup>4</sup> - the Ar<sup>8</sup> needs to be a with a carbon numbers of 12 or more condensed multi-ring hydrocarbon group.

[0017]This Ar<sup>1</sup> - Ar<sup>8</sup> may be introduced by suitable substituent, and as this substituent, For example, (1) halogen atom (F, Cl, Br, I), A cyano group, a nitro group, (2) alkyl groups, (3) alkoxy groups, (4) aryloxy groups, (5) alkyls or an aryl sulfhydryl group, (6)-NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> (R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> a hydrogen atom, an alkyl group, or an aryl group, respectively) [ show and ] They may be mutually the same or may differ. Substitution expressed or a non-substituted amino group, (7) alkylene dioxy group, alkylene dithio, etc. can be mentioned. As an alkyl group of (2), the

carbon numbers 1-20 especially straight chain shape of 1-12, or a branched-chain thing is preferred, and here this alkyl group, A phenyl group furthermore replaced by halogen atom (F, Cl, Br, I), hydroxyl group, cyano group, alkoxy group of the carbon numbers 1-12, phenyl group, or an alkyl group and an alkoxy group of the carbon numbers 1-12 may be contained. As an example of such an alkyl group, A methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, t-butyl group, a sec-butyl group, n-butyl group, an isobutyl group, a trifluoromethyl group, 2-hydroxyethyl group, 2-cyanoethyl group, 2-ethoxyethyl group, a 2-methoxy ethyl group, benzyl, 4-chlorobenzyl, 4-methylbenzyl group, 4-methoxybenzyl group, 4-phenylbenzyl, etc. are mentioned.

[0018]As an alkoxy group (-OR<sup>3</sup>) of (3), Can mention what has the alkyl group illustrated above (2) as R<sup>3</sup>, and specifically, A methoxy group, an ethoxy basis, n-propoxy group, an isopropoxy group, t-butoxy group, n-butoxy group, a sec-butoxy group, an isobutoxy group, 2-hydroxyethoxy basis, 2-cyanoethoxy group, a benzyloxy group, 4-methylbenzyl oxy group, A trifluoro methoxy group etc. are mentioned. As an aryloxy group (-OAr) of (4), What has a phenyl group by which an alkyl group or an alkoxy group of no replacing or a halogen atom (F,

Cl, Br, I), and the carbon numbers 1-4, etc. was replaced as Ar, and a naphthyl group can be mentioned preferably, Specifically, a phenoxy group, a 1-naphthyloxy group, a 2-naphthyloxy group, 4-methylphenoxy group, a 4-methoxy phenoxy group, 4-chloro phenoxy group, a 6-methyl-2-naphthyloxy group, etc. are mentioned. As alkyl or an aryl sulfhydryl group (-SR<sup>4</sup>) of (5), What has a phenyl group illustrated by an alkyl group illustrated above (2) as R<sup>4</sup> or (4), a naphthyl group, etc. can be mentioned, and, specifically, a methylthio group, an ethyl thio group, a phenylthio group, p-methyl phenylthio group, etc. are mentioned.

[0019]As a basis shown by -NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> of (6), that R<sup>1</sup> and whose R<sup>2</sup> are a hydrogen atom, an alkyl group, or an aryl group, respectively is mentioned. As an alkyl group, can mention here what was illustrated above (2), and as an aryl group, A phenyl group, a biphenyl group, a naphthyl group, a pyrenyl group, an anthranil, etc. by which an alkyl group or an alkoxy group of no replacing or a halogen atom (F, Cl, Br, I), and the carbon numbers 1-4, etc. was replaced can be mentioned. It may be mutually the same, may differ, and it may combine with each other, and this R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> may form a ring structure. Specifically, an amino group, a diethylamino group, an N-methyl-N-phenylamino group, a

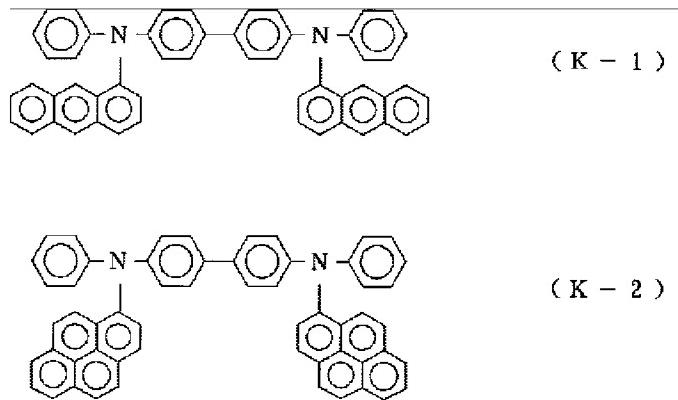
N,N-diphenylamino group, a N,N-di-(p-tolyl) amino group, a dibenzylamino group, a piperidino group, a morpholino group, a YURORIJIRU group, etc. are mentioned. As an alkylene dioxy group of (7), and alkylene dithio, a methylenedioxy group, methylene dithio, etc. are mentioned, for example.

[0020]As a compound which are said general formula (I) and (II) and is expressed, a thing of structure shown below, for example can be mentioned.

[0021]

[Formula

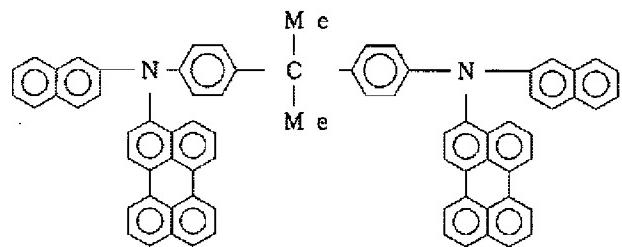
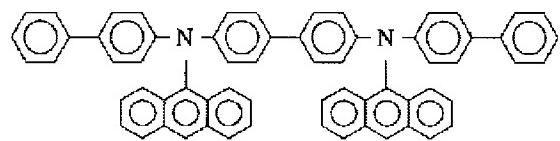
7]



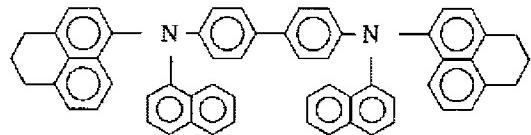
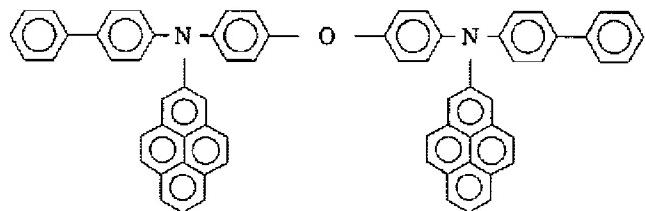
[0022]

[Formula

8]



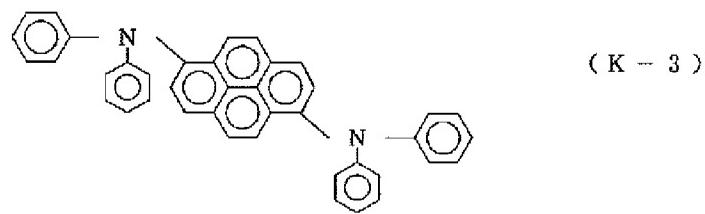
(M e : メチル基)



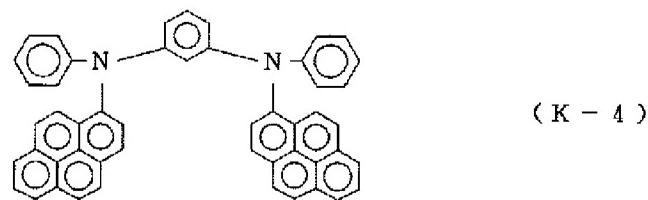
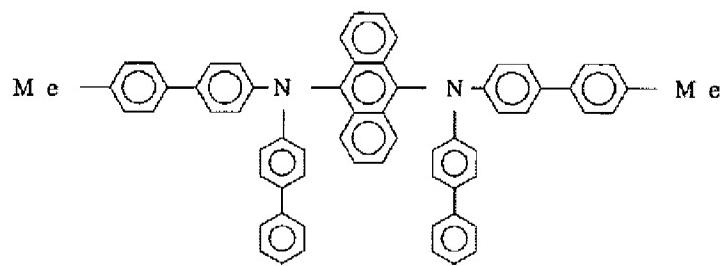
[0023]

[Formula

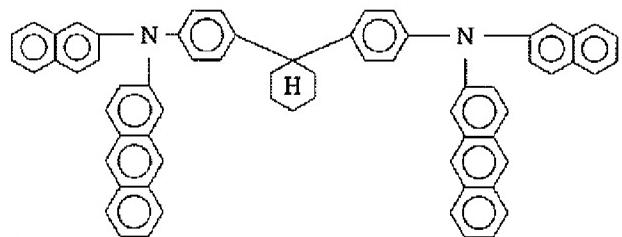
9]



( K - 3 )



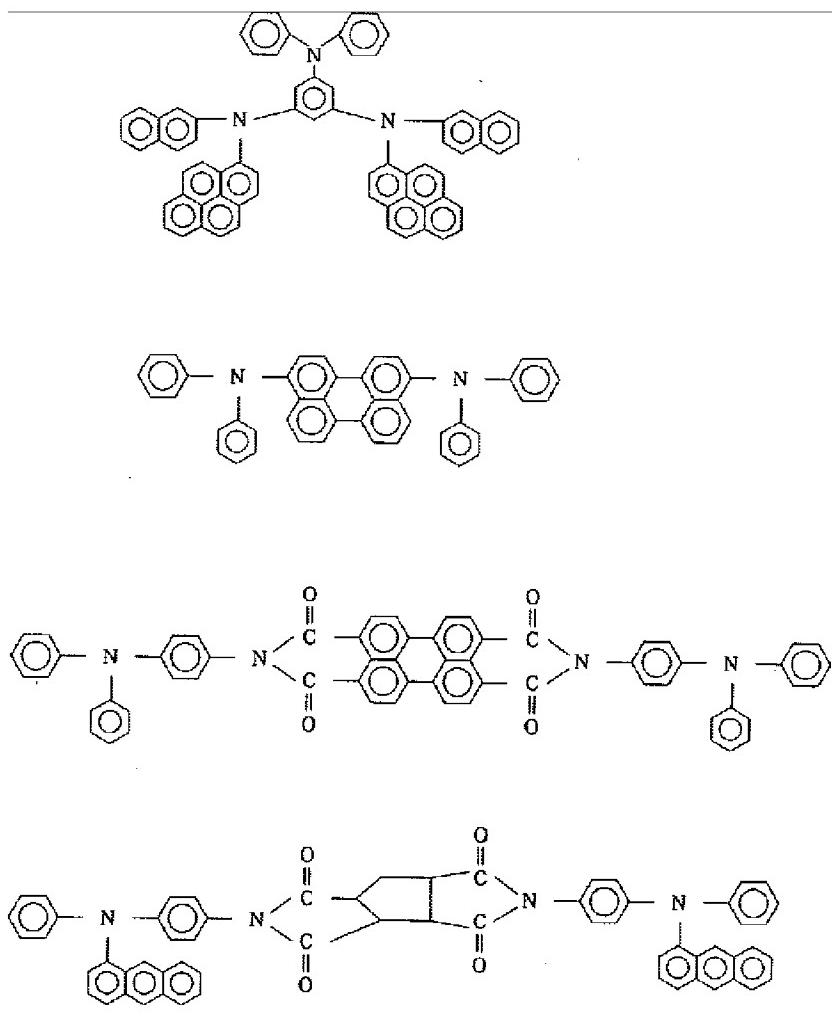
( K - 4 )



[0024]

[Formula

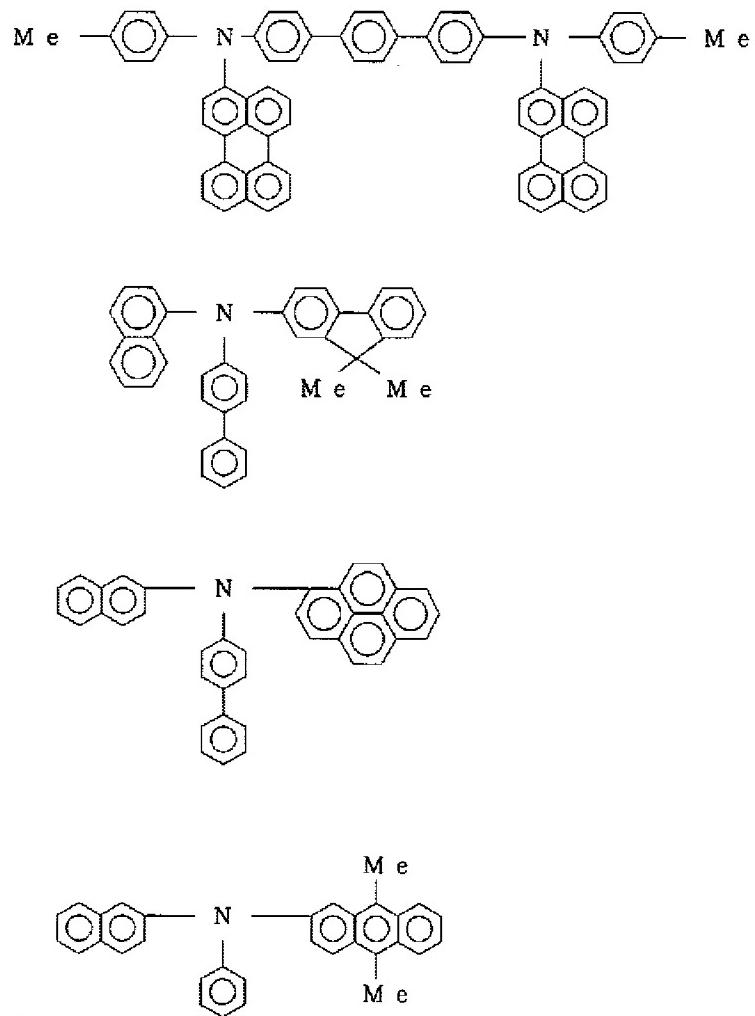
10]



[0025]

[Formula

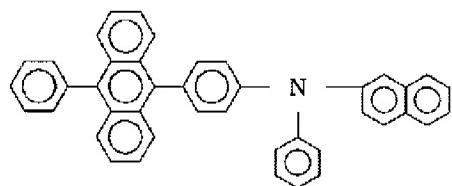
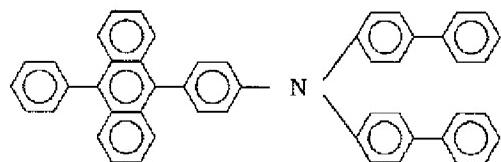
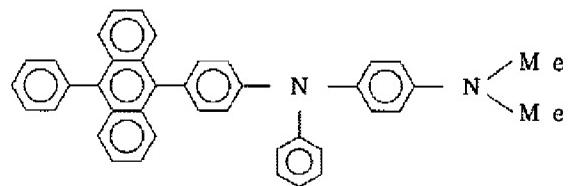
11]



[0026]

[Formula

12]

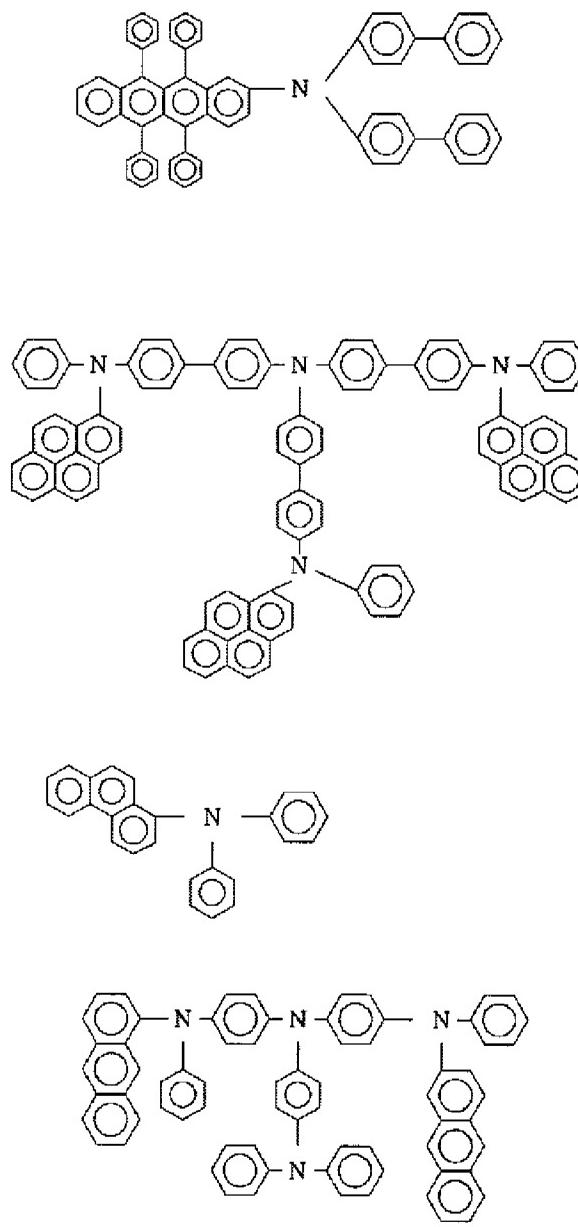


(K - 5)

[0027]

[Formula

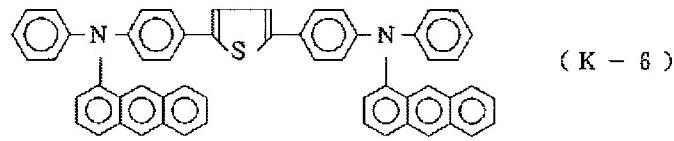
13]



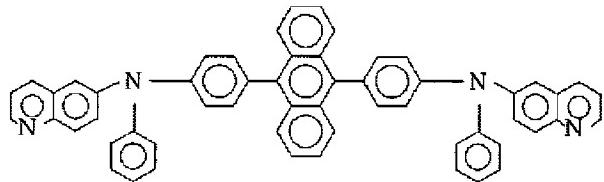
[0028]

[Formula

14]



(K - 6)



[0029]In this invention, as a fluorescence dopant, one sort of these compounds may be used and it may use combining two or more sorts. The fluorescence dopant in this invention is a compound which answers the recombination of an electron hole and an electron and emits light in the recombination area or luminous region of an organic EL device, and the substance (host material) which forms a recombination area or a luminous region is made to contain a very small quantity. Here, a recombination area is a place which it is in an element and an electron hole and an electron meet, and forms an excitation state unitedly. Although the excitation state formed in the recombination area moves and diffuses a luminous region depending on the case, it is a place for which the range to diffuse is specified.

[0030]In this invention, the above-mentioned fluorescence dopant needs at least

a thing of a recombination area and a luminous region made for a luminous region or both fields to contain at 0.1 to 8% of the weight of a rate for either, i.e., a recombination area. At less than 0.1 % of the weight, an effect of a fluorescence dopant is not fully demonstrated for this content, and the purpose of this invention cannot be attained. On the other hand, if it exceeds 8 % of the weight, a disappearance phenomenon arises and an effect may not fully be demonstrated by meeting between fluorescence dopants. From a point of reinforcement of an element, and efficient-izing, desirable content of a fluorescence dopant is 0.3 to 4% of the weight of a range, and 0.8 to 3% of the weight of a range is especially preferred for it. Although there is no restriction in particular about a method of making a recombination area or a luminous region containing this fluorescence dopant, it is preferred to adopt vapor codeposition with material (host material) which forms a recombination area or a luminous region, for example. In this method, vacuum deposition of a host material and the fluorescence dopant is carried out from a separate boat in which each was accommodated, and a recombination area and a luminous region are formed. In an organic EL device of this invention, what has a recombination area and a luminous region at least is used as an organic compound layer. Since this

recombination area and luminous region usually exist in a luminous layer, in this invention, only a luminous layer may be used for them as an organic compound layer, but a hole injection layer, an electronic injection layer, an organic semiconductor layer, an electron barrier layer, an adhesion improvement layer, etc. can be used for them if needed, for example in addition to a luminous layer.

[0031]Next, a typical example of composition of an organic EL device of this invention is shown. Of course, it is not limited to this.

\*\* the anode / hole injection layer / luminous layer / negative pole \*\* anode / hole injection layer / luminous layer / electronic injection layer / negative pole \*\* anode / luminous layer / electronic injection layer / negative pole \*\* anode / organic semiconductor layer / luminous layer / negative pole \*\* anode / organic semiconductor layer / electron barrier layer / luminous layer / negative pole \*\* anode / hole injection layer / luminous layer / adhesion improvement layer / negative pole -- in these, Usually, composition of \*\* is used preferably.

[0032]A recombination area and a luminous region in an element of this invention usually exist in a luminous layer, as described above. Therefore, a fluorescence dopant is usually contained in a luminous layer. However, depending on the case, other layers, for example, a hole injection layer, an

electronic injection layer, an organic semiconductor layer, an electron barrier layer, an adhesion improvement layer, etc. may participate in recombination or luminescence. In this case, it is preferred to also make these layers contain.

[0033]An organic EL device of this invention has the structure where the above-mentioned organic compound layer was pinched by an electrode, i.e., the anode, and the negative pole of a couple, and what uses large (not less than 4 eV) metal, an alloy, electrical conductivity compounds, and these mixtures of a work function as electrode material as this anode is used preferably. As an example of such electrode material, dielectric transparent materials, such as metal, such as Au, CuI, ITO, SnO<sub>2</sub>, and ZnO, are mentioned. This anode can produce such electrode material by making a thin film form by methods, such as vacuum evaporation and sputtering. When taking out luminescence from this electrode, it is desirable to make transmissivity larger than 10%, and below hundreds of ohms / \*\* of sheet resistance as an electrode are preferred.

Although thickness is furthermore based also on material, the range of 10-200 nm is usually especially preferred 10 nm - 1 micrometer.

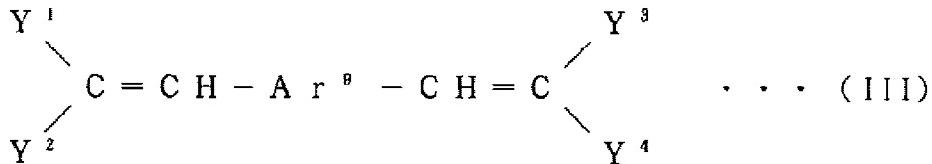
[0034]What, on the other hand, uses small (4 eV or less) metal, an alloy, electrical conductivity compounds, and these mixtures of a work function as

electrode material as the negative pole is used. As an example of such electrode material, sodium, a sodium potassium alloy, magnesium, lithium, magnesium and a silver alloy, aluminum/AlO<sub>2</sub>, indium, a rare earth metal, etc. are mentioned. By methods, such as vacuum evaporation and sputtering, this negative pole can produce such electrode material by making a thin film form. Below hundreds of ohms / \*\* of sheet resistance as an electrode are preferred, and especially thickness usually has the preferred range of 50-200 nm 10 nm - 1 micrometer. Especially in an element of this invention, although not specified, it penetrates luminescence that either one of this anode or the negative pole is transparent or translucent, and since efficiency to take out is good, it is desirable.

[0035]In a luminous layer in an element of this invention, it is general formula (III)

as a luminescent material (host material). [0036]

[Formula 15]



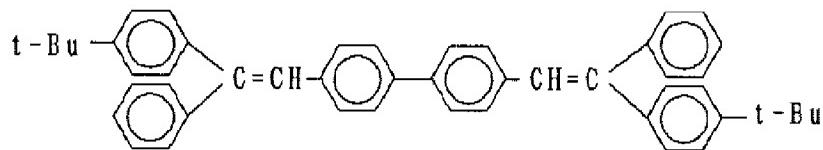
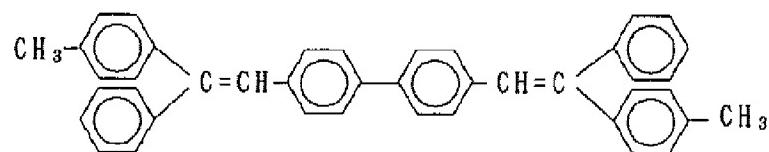
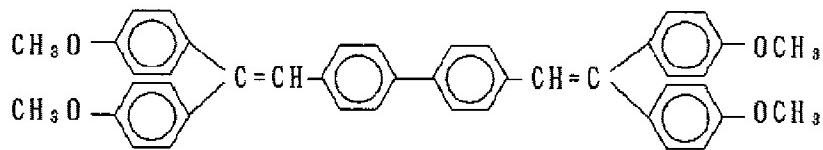
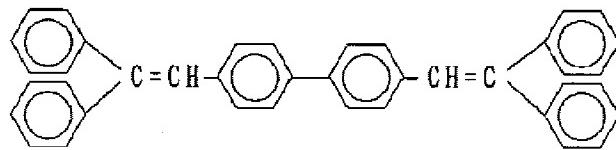
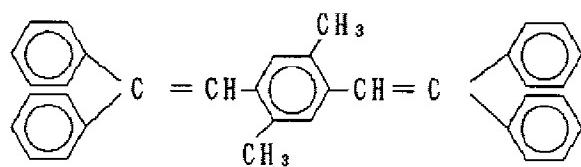
[0037]It comes out and the JISUCHIRIRU arylene system compound expressed is used preferably. This compound is indicated by JP,2-247278,A.

[0038]In the above-mentioned general formula (III), Y<sup>1</sup> - Y<sup>4</sup>, respectively A cyclohexyl group which is not replaced [ an aryl group of the carbon numbers 6-18 which are not replaced / a hydrogen atom, an alkyl group of the carbon numbers 1-6, an alkoxy group of the carbon numbers 1-6, an aralkyl group of the carbon numbers 7-8 substitution, or /, substitution or ], substitution. Or an aryloxy group of the unreplaced carbon numbers 6-18 and an alkoxy group of the carbon numbers 1-6 are shown. Here, A substituent An alkyl group of the carbon numbers 1-6, an alkoxy group of the carbon numbers 1-6, an aralkyl group of the carbon numbers 7-8, an aryloxy group of the carbon numbers 6-18, an acyl group of the carbon numbers 1-6, an acyloxy group of the carbon numbers 1-6, a carboxyl group, a styryl group, An arylcarbonyl group of the carbon numbers 6-20, an aryloxy carbonyl group of the carbon numbers 6-20, an alkoxycarbonyl group of the carbon numbers 1-6, a vinyl group, an anilino carbonyl group, a carbamoyl group, a phenyl group, a nitro group, a hydroxyl group, or halogen is shown. These substituents may be single or plural may be sufficient as them. Y<sup>1</sup> - Y<sup>4</sup> may be the same, or it may differ mutually, and Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup> and Y<sup>3</sup>, and Y<sup>4</sup> may combine with a basis replaced mutually, and may form a saturation six membered ring which is not replaced [ a saturation five membered ring which is

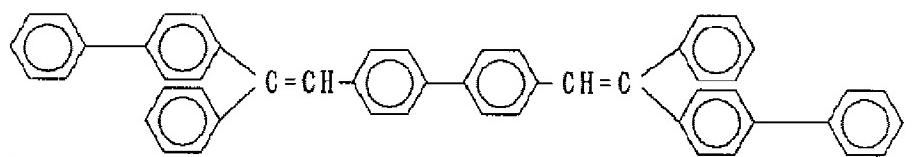
not replaced / substitution or /, substitution, or ]. Ar<sup>9</sup> expresses an allylene group of the carbon numbers 6-20 which are not replaced [ substitution or ], and even if single substitution is carried out, more than one may be replaced -- a binding site -- alt., Para -- meta--- any may be sufficient. However, when Ar<sup>9</sup> is non-substituted phenylene groups, Y<sup>1</sup> - Y<sup>4</sup> are chosen from a naphthyl group which is not replaced [ an alkoxy group of the carbon numbers 1-6, an aralkyl group of the carbon numbers 7-8, substitution, or ], a biphenyl group, a cyclohexyl group, and an aryloxy group, respectively. as such a JISUCHIRIRU arylene system compound -- for example [0039]

[Formula

16]



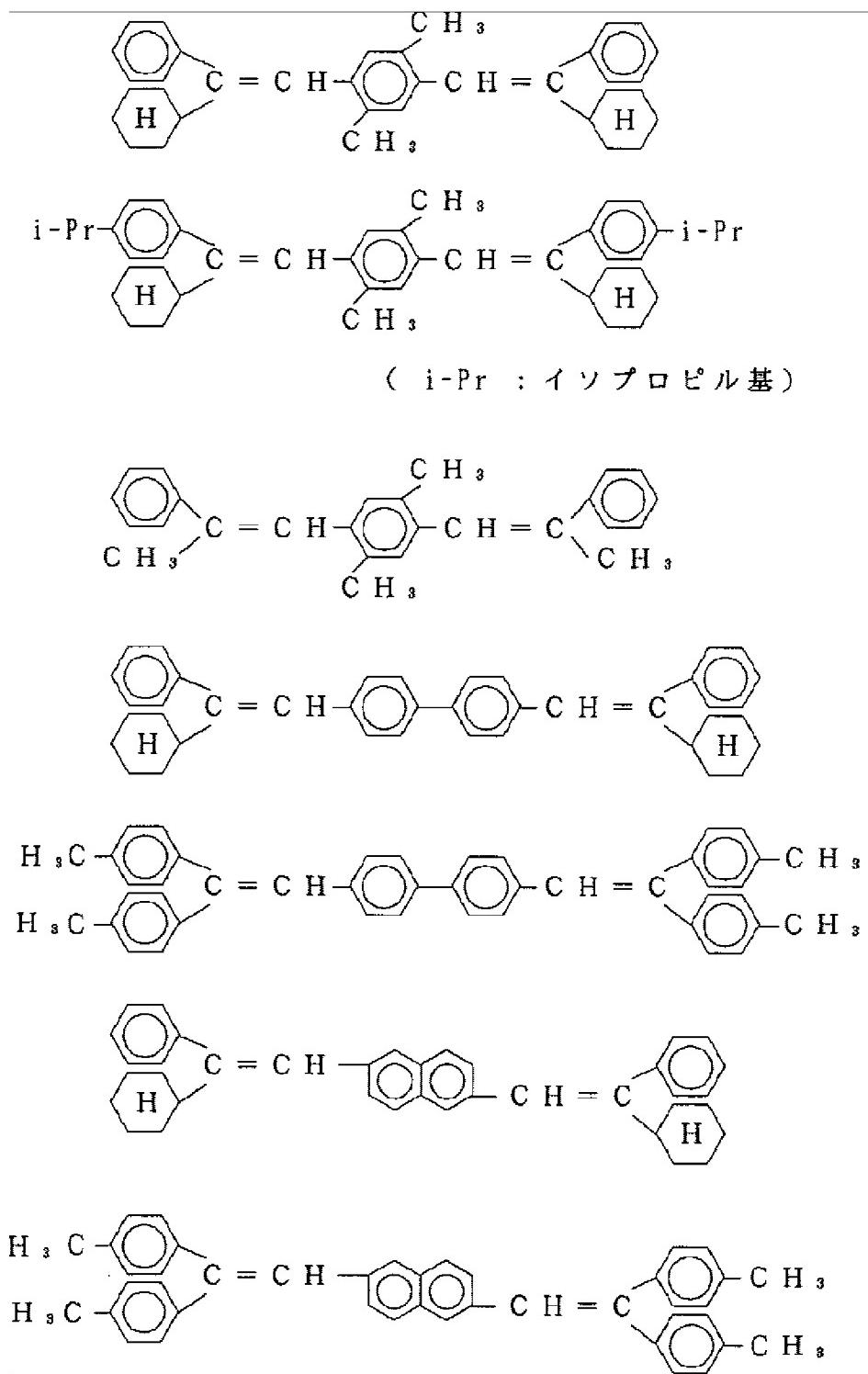
( t - B u : t - ブチル基 )



[0040]

[Formula

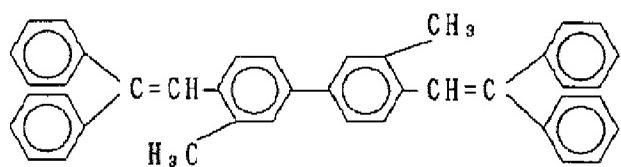
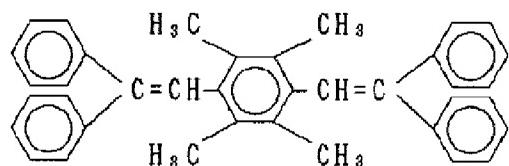
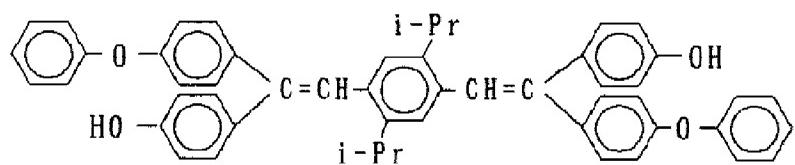
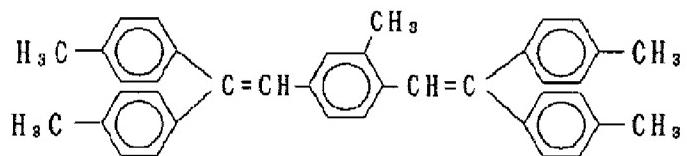
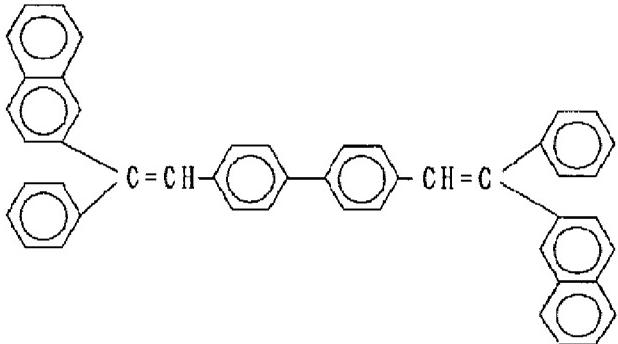
17]



[0041]

[Formula

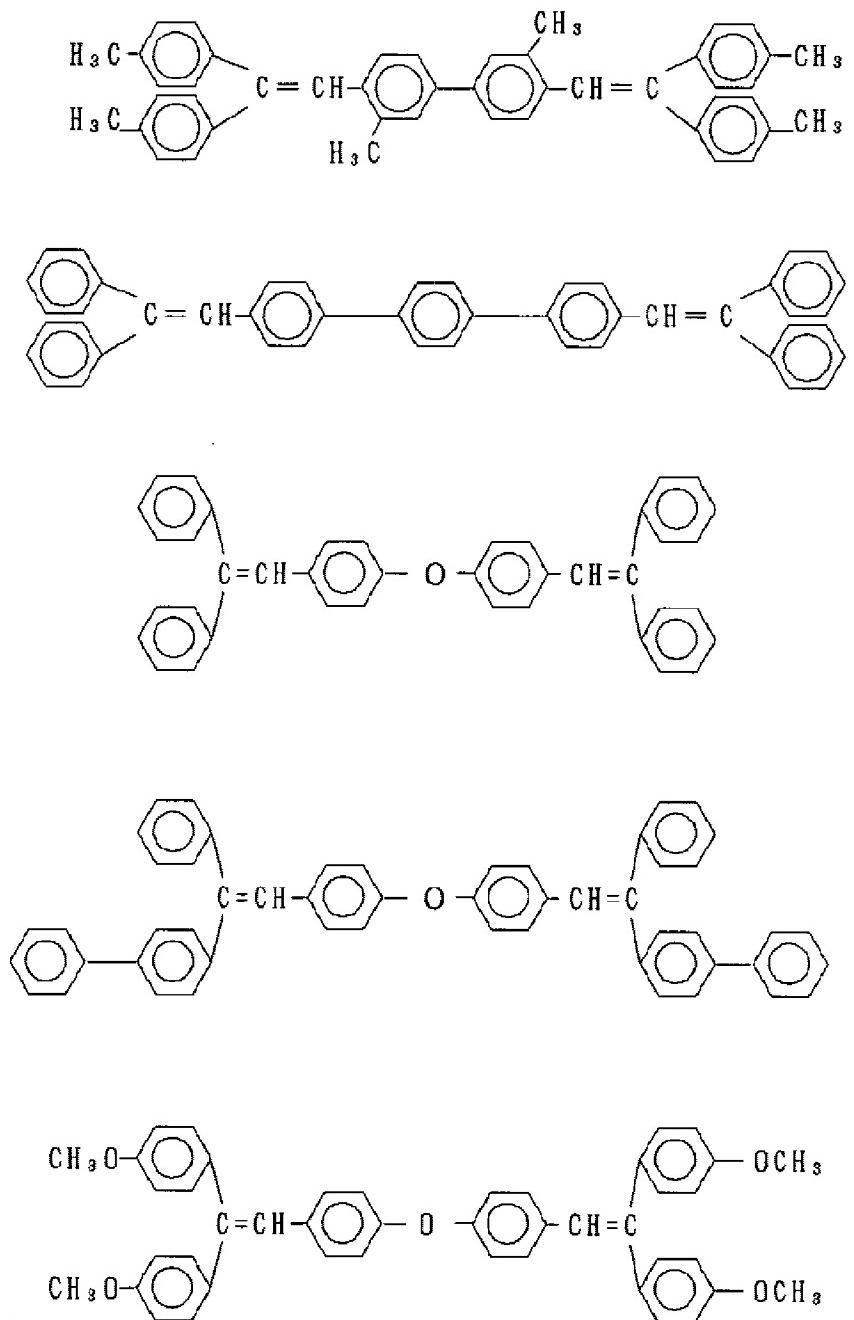
18]



[0042]

[Formula

19]



[0043]\*\*\*\*

is

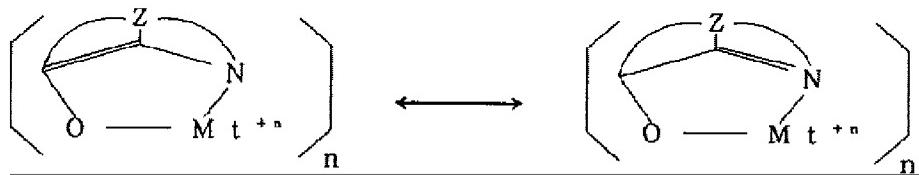
mentioned.

[0044]A metal complex of 8-hydroxyquinoline or its derivative can be mentioned as another desirable luminescent material (host material). Specifically, it is a metal chelate oxy NQDO compound containing chelate of oxine (generally an eight quinolinol or 8-hydroxyquinoline). Such a compound shows high level performance and is easily fabricated by thin film gestalt. An example of this oxy NQDO compound fills the following structural formula.

[0045]

[Formula

20]



[0046](Mt expresses metal among a formula, n is an integer of 1-3 and an atom required in order each of the position of Z is independent and to complete at least two or more fused aromatic rings is shown.)

Here, the metal expressed with Mt can be used as monovalence, bivalence, or trivalent metal, and is earth metals, such as alkaline-earth metals, such as alkaline metals, such as lithium, sodium, and potassium, magnesium, and calcium, boron, or aluminum. Each the monovalence, bivalence, or trivalent

metal known as it is generally useful chelate compound can be used.

[0047]Z shows an atom in which one side of at least two or more fused aromatic

rings makes heterocycle which consists of azole or an azine form. Here, if

required, it is possible to add other different rings to the above-mentioned fused

aromatic ring. As for the number of atoms shown by Z, in order to avoid adding

\*\*\*\*\*\*, with no improvement on a function, maintaining or less to 18 is

preferred. If a chelation oxy NQDO compound is illustrated concretely, Tris.

(Eight quinolinol) Aluminum, a screw. (Eight quinolinol) Magnesium, a screw.

(Benzo-eight quinolinol) Zinc, a screw. (2-methyl-8-quinolilato)aluminumoxide,

tris(eight quinolinol) indium, tris(5-methyl-eight quinolinol) aluminum,

eight-quinolinol lithium, tris(5-chloro-eight quinolinol) gallium, a screw.

(5-chloro-eight quinolinol) There are calcium, 5,7-dichloro eight-quinolinol

aluminum, tris(5,7-dibromo-8-hydroxyquinolinol) aluminum, etc.

[0048]a metal complex of phenolate substitution 8-hydroxyquinoline indicated to

JP,5-198378,A is preferred as a blue light material -- it comes out. As an

example of a metal complex of this phenolate substitution 8-hydroxyquinoline,

Bis(2-methyl-8-quinolate)(phenolate) aluminum (III),

Bis(2-methyl-8-quinolate)(o-cresolate) aluminum (III),

Bis(2-methyl-8-quinolate)(m-cresolate) aluminum (III),  
Bis(2-methyl-8-quinolate)(p-cresolate) aluminum (III),  
Bis(2-methyl-8-quinolate)(o-phenylphenolate) aluminum (III),  
Bis(2-methyl-8-quinolate)(m-phenylphenolate) aluminum (III),  
Bis(2-methyl-8-quinolate)(p-phenylphenolate) aluminum (III),  
Bis(2-methyl-8-quinolate)(2,3-dimethylphenolate) aluminum (III),  
Bis(2-methyl-8-quinolate)(2,6-dimethylphenolate) aluminum (III),  
Bis(2-methyl-8-quinolate)(3,4-dimethylphenolate) aluminum (III),  
bis(2-methyl-8-quinolate)(3,5-dimethylphenolate) aluminum (III), a screw  
(2-methyl-8-KINORI.) NORATO (3,5-di-t-butylphenolate) aluminum (III),  
Bis(2-methyl-8-quinolate)(2,6-diphenylphenolate) aluminum (III),  
bis(2-methyl-8-quinolate)(2,4,6-triphenylphenolate) aluminum (III), etc. are  
mentioned. One sort of these luminescent materials may be used and they may  
be used combining two or more sorts.

[0049]Although it can form by thin-film-izing as a formation method of a luminous layer in an element of this invention, for example by publicly known methods, such as vacuum deposition, a spin coat method, the cast method, and the LB method, it is preferred that it is especially a molecule deposited film. Here,

molecule deposited films are a thin film deposited and formed from a vapor phase state of this compound, and a film solidified and formed from a molten state or a liquid phase state of this compound. Usually, this molecule deposited film is distinguishable according to a thin film (molecule built up film) formed by the LB method, and a difference of condensation structure and higher order structure and a functional difference resulting from it. After it melts this luminous layer in a solvent and it considers it as a solution with binding materials, such as resin, it can thin-film-ize this with a spin coat method etc., and can form it. Thus, although there is no restriction in particular about thickness of a formed luminous layer and it can choose according to a situation suitably, 1 nm - 10 micrometers of the ranges of 5 nm - 5 micrometers are especially preferably good preferably.

[0050]Next, although it is not necessarily required for an element of this invention, it is more desirable to use a hole injection layer for improvement in luminescent ability. It is a layer which helps a hole injection to a luminous layer, this hole injection layer has large hole mobility, and its ionization energy is usually as small as 5.5 eV or less. Material which conveys an electron hole to a luminous layer by a lower electric field as such a hole injection layer is preferred, and if mobility of an electron hole is  $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V}$  and a second at least, in addition,

it is still more preferred at the time of an applied electric field of  $10^4$  -  $10^6$  V/cm, for example. About such a hole-injection material, if it has the aforementioned desirable character, there will be no restriction in particular, and in photoconductive material, arbitrary things can be conventionally chosen and used out of what is commonly used as charge transport material of an electron hole, or a publicly known thing used for a hole injection layer of an EL element.

[0051]As this hole-injection material, For example, a triazole derivative (references, such as a U.S. Pat. No. 3,112,197 specification), An oxadiazole derivative (references, such as a U.S. Pat. No. 3,189,447 specification), An imidazole derivative (references, such as JP,37-16096,B), a poly aryl alkane derivative (the [ United States patent ] -- 3,615,402.) an item specification -- the 3,820,989. an item specification -- the 3,542,544. References, such as an item specification, JP,45-555,B, a 51-10983 gazette, JP,51-93224,A, a 55-17105 gazette, a 56-4148 gazette, a 55-108667 gazette, a 55-156953 gazette, and a 56-36656 gazette, A pyrazoline derivative. and a pyrazolone derivative (the [ United States patent ] -- 3,180,729.) an item specification -- the 4,278,746. An item specification, JP,55-88064,A, a 55-88065 gazette, a 49-105537 gazette, a 55-51086 gazette, a 56-80051 gazette, a 56-88141 gazette, a 57-45545 gazette,

a 54-112637 gazette, reference and phenylenediamine derivatives (a U.S. Pat. No. 3,615,404 specification -- JP,51-1,B.), such as a 55-74546 gazette References, such as the No. 0105 gazette, a 46-3712 gazette, a 47-25336 gazette, JP,54-53435,A, a 54-110536 gazette, and a 54-119925 gazette, an arylamine derivative (the [ United States patent ] -- 3,567,450.) an item specification -- the 3,180,703. an item specification -- the 3,240,597. an item specification -- the 3,658,520. an item specification -- the 4,232,103. an item specification -- the 4,175,961. References, such as an item specification, the 4,012,376 item specification, JP,49-35702,B, a 39-27577 gazette, JP,55-144250,A, a 56-119132 gazette, a 56-22437 gazette, and the 1,110,518th item specification of the West German patent, An amino substitution chalcone derivative (references, such as a U.S. Pat. No. 3,526,501 specification), An oxazole derivative (thing given in a U.S. Pat. No. 3,257,203 specification etc.), a styryl anthracene derivative (references, such as JP,56-46234,A), a fluorenone derivative (references, such as JP,54-110837,A), and a hydrazone derivative (a U.S. Pat. No. 3,717,462 specification, JP,54-59143,A, and a 55-52063 gazette -- said.) References, such as the 55 No. -52064 gazette, a 55-46760 gazette, a 55-85495 gazette, a 57-11350 gazette, and a 57-148749 gazette, A stilbene

derivative. JP,61-210363,A, a 61-228451 gazette, a 61-14642 gazette, a 61-72255 gazette, a 62-47646 gazette, a 62-36674 gazette, a 62-10652 gazette, and a 62-30255 gazette. References, such as a 60-93445 gazette, a 60-94462 gazette, a 60-174749 gazette, and a 60-175052 gazette, etc. can be mentioned. A silazane derivative (U.S. Pat. No. 4,950,950 specification), a polysilane system (JP,2-204996,A), an aniline system copolymer (JP,2-282263,A), and conductive polymer oligomer (JP,1-211399,A) -- \*\* thiophene oligomer etc. are mentioned especially.

[0052]In this invention, although these compounds can be used as a hole-injection material, A porphyrin compound shown below (thing given in JP,63-2956965,A etc.), An aromatic tertiary-amine compound. And a styryl amine compound. a U.S. Pat. No. 4,127,412 specification, JP,53-27033,A, a 54-58445 gazette, a 54-149634 gazette, a 54-64299 gazette, a 55-79450 gazette, a 55-144250 gazette, and a 56-119132 gazette. It is preferred references, such as a 61-295558 gazette, a 61-98353 gazette, and a 63-295695 gazette, and to use this aromatic tertiary-amine compound especially.

[0053]As an example of representation of this porphyrin compound, Porphin, 1,10,15,20-tetraphenyl-21 H,23H-porphin copper (II);1,10,15,20-tetraphenyl 21

H,23H-porphin zinc (II);5, 10 and 15, 20-tetrakis (pentafluorophenyl)-21H, 23H-porphin;. Silicon phthalocyanineoxide;. Aluminum phthalocyanine chloride; Phthalocyanine. (Non-metal);. dilithium phthalocyanine; -- copper tetramethyl phthalocyanine; -- copper-phthalocyanine; -- chromium phthalocyanine; -- zinc phthalocyanine; -- lead phthalocyanine; -- titanium phthalocyanineoxide; -- magnesium phthalocyanine; -- copper octamethylphthalocyanine etc. are mentioned.

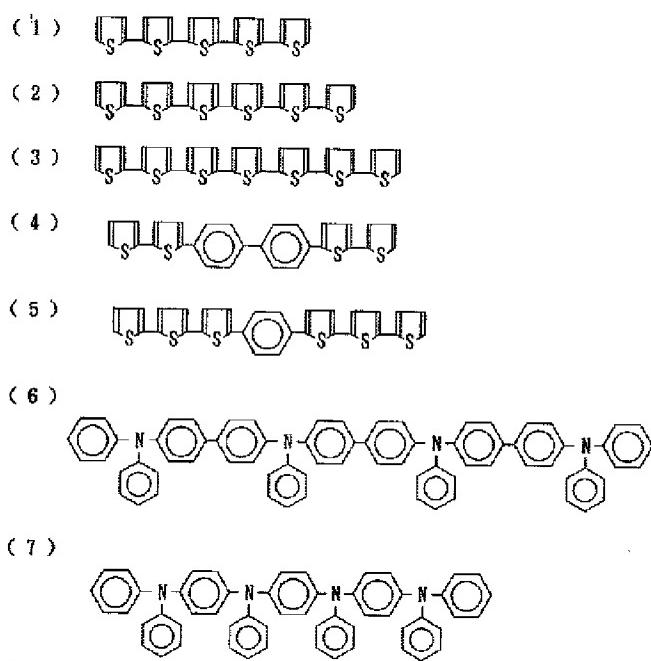
[0054]As an example of representation of this aromatic tertiary-amine compound and a styryl amine compound, the N,N,N',N'-tetraphenyl-4,4'-diamino\*\*\*\*\*<sub>N,N'</sub> -- a - diphenyl-N,N'-Jl (3-methylphenyl)-4,4'-diamino\*\*\*\*\*<sub>,2,2-bis(4-di-p-tolylamino phenyl)\*\*\*\*\*</sub>,1,1-screw. (4-di-p-tolylamino phenyl) Cyclohexane, N,N,N',N'-tetra-p-tolyl 4,4'-diaminobiphenyl, 1,1-bis(4-di-p-tolylamino phenyl)-4-phenylcyclohexane, a screw. (4-dimethylamino 2-methylphenyl) A phenylmethane, a bis(4-di-p-tolylamino phenyl)phenylmethane, N,N'-diphenyl-N,N'-Jl (4-methoxypheny)-4,4'-diaminobiphenyl, N, N, N', N'-tetraphenyl-4,4'-diaminodiphenyl ether, 4,4'-bis(diphenylamino)KUODORI phenyl, N,N,N-Tori (P-tolyl) amine, 4-(di-p-tolylamino)-4' - [4 (di-p-tolylamino)

Styryl] A stilbene, 4-N,N-diphenylamino (2-diphenylvinyl) benzene, 3-methoxy-4'-N,N-diphenylamino stil benzene, N-phenylcarbazole, an aromatic JIMECHIRI DIN system compound, etc. are mentioned.

[0055]This hole injection layer in an EL element of this invention can be produced, for example with publicly known film methods, such as a vacuum deposition method, a spin coat method, and the LB method, and can form the above-mentioned compound. Thickness of this hole injection layer is usually 5 nm - 5 micrometers, although there is no restriction in particular. This hole injection layer may laminate a hole injection layer which may comprise one layer which consists of the above-mentioned hole-injection material kinds or two sorts or more, or turns into said hole injection layer from a compound of another kind.

An organic semiconductor layer is a layer which helps a hole injection or electron injection to a luminous layer, and what has the conductivity more than  $10^{-10} \text{ S/cm}$  is preferred for it. As a material of such an organic semiconductor layer, conductive dendrimers, such as conductive oligomer, such as \*\* thiophene oligomer and \*\* arylamine oligomer, and a \*\* arylamine dendrimer, etc. can be used. Are concrete,

[0056]

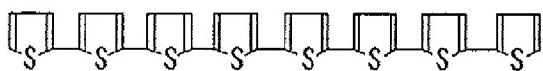


[0057]

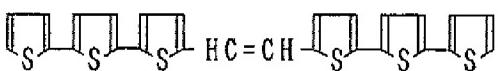
[Formula

22]

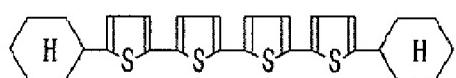
( 8 )



( 9 )



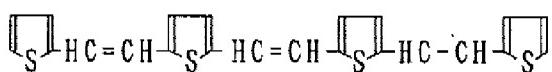
( 10 )



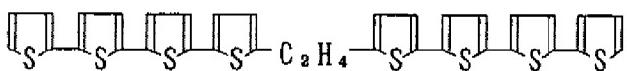
( 11 )



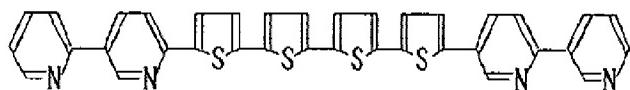
( 12 )



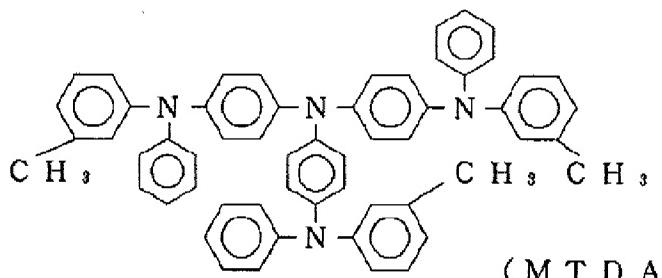
( 13 )



( 14 )



( 15 )



( M T D A T A )

[0058]\*\*\*\* is mentioned. An electron barrier layer is a layer with the role which shuts up an electron in a luminous layer, and it is desirable for it to be provided between a luminous layer and the anode and to excel in electron hole

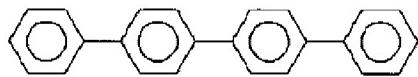
transportability, as the material of such an electron barrier layer -- for example

[0059]

[Formula

23]

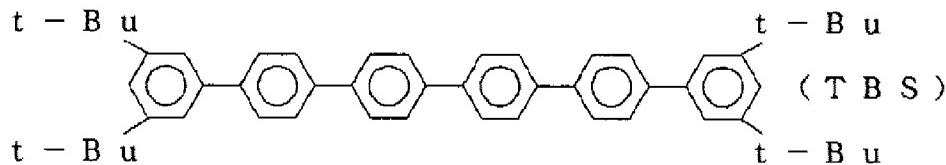
( 1 )



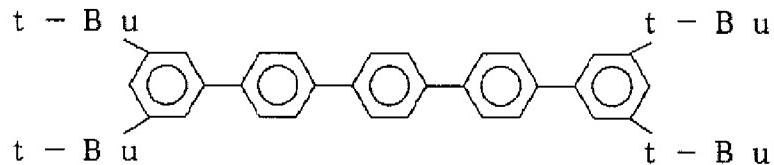
( 2 )



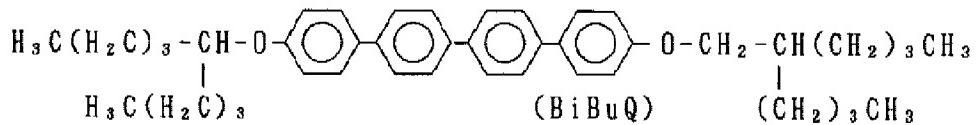
( 3 )



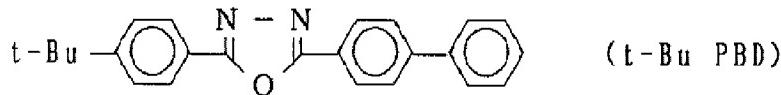
( 4 )



( 5 )



( 6 )

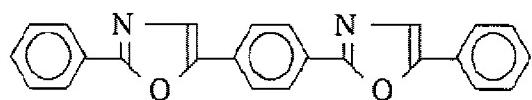


[0060]

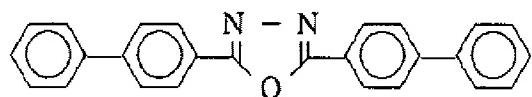
[Formula

24]

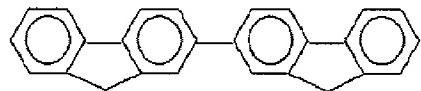
( 7 )



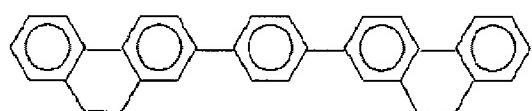
( 8 )



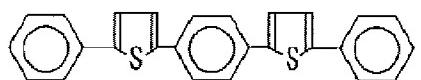
( 9 )



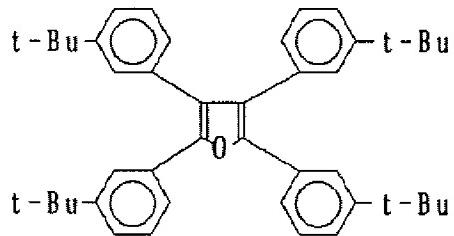
( 10 )



( 11 )



( 12 )

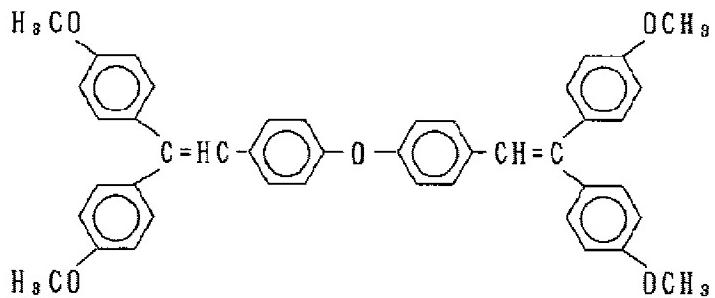


[0061]

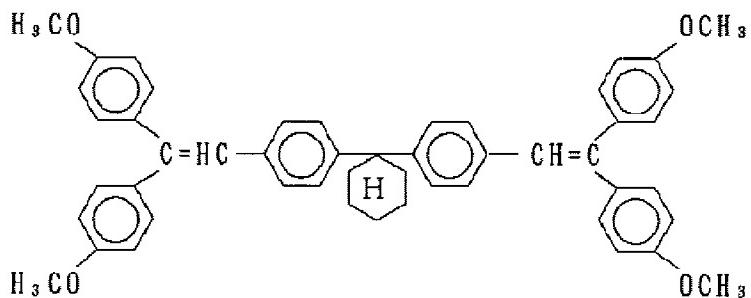
[Formula

25]

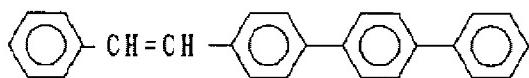
(13)



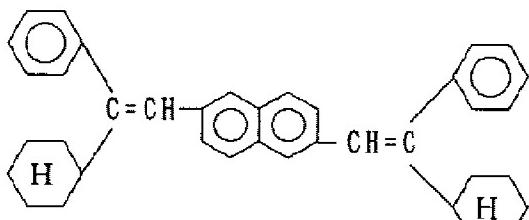
(14)



(15)



(16)



[0062]\*\*\*\* can be mentioned.

[0063]On the other hand, an electronic injection layer is a layer which helps pouring of the electron to a luminous layer, and its electron mobility is large, and an adhesion improvement layer is a layer which especially adhesion with the negative pole becomes from a good material in this electronic injection layer. As

a material used for an electronic injection layer, 8-hydroxyquinoline, the metal complex of the derivative, or an oxadiazole derivative is mentioned preferably, for example. Especially as a material used for an adhesion improvement layer, the metal complex of 8-hydroxyquinoline or its derivative is preferred. As an example of the metal complex of the above-mentioned 8-hydroxyquinoline or its derivative, the metal chelate oxy NIDO compound containing the chelate of oxine (generally an eight quinolinol or 8-hydroxyquinoline) is mentioned.

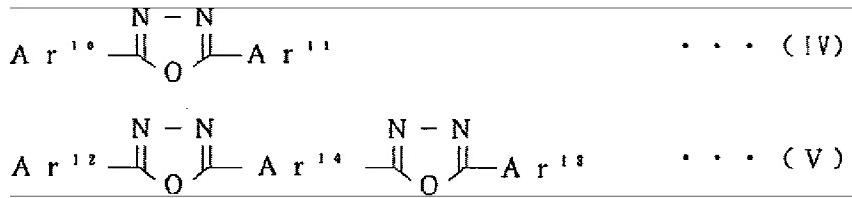
[0064]On the other hand, as an oxadiazole derivative, they are general formula

(IV) and (V).

[0065]

[Formula

26]



[0066](Ar<sup>10</sup> in a formula - Ar<sup>13</sup> the aryl group which is not replaced [ substitution or ], respectively) [ show and ] In each, Ar<sup>10</sup>, Ar<sup>11</sup> and Ar<sup>12</sup>, and Ar<sup>13</sup> may be mutually the same, or may differ from each other, and Ar<sup>14</sup> shows the allylene group which is not replaced [ substitution or ]. The electron transport compound

expressed is mentioned. Here, as an aryl group, a phenyl group, a biphenyl group, an anthranil, a peri RENIRU group, a pyrenyl group, etc. are mentioned, and a phenylene group, a naphthylene group, a biphenylene group, an anthracenylene group, the Pelli Reni Wren group, a pyrenylene group, etc. are mentioned as an allylene group. As a substituent, the alkyl group of the carbon numbers 1-10, the alkoxy group of the carbon numbers 1-10, or a cyano group is mentioned. This electron transport compound has a preferred thing of thin-film-forming nature. As the example of the above-mentioned electron transport compound, [0067]

[Formula 27]

[0068]\*\*\*\* is mentioned.

[0069]

[Example]Next, although an example explains this invention in more detail, this invention is not limited at all by these examples.

[0070]5 g of 2g of N,N'-diphenyl-4,4'-benzidine (made in Tokyo Chemicals);1-iodoanthracene (made by NARD Institute, Ltd.), the anhydrous potassium carbonate 10g, and the copper 1g are put into the three-neck flask of 300 ml of manufacture of example of manufacture 1 K-1, It dissolved in 200 ml of dimethyl sulfoxide (DMSO), and at 200 \*\*, it heated for 8 hours and stirred. After the \*\* exception's having carried out the inorganic substance after ending reaction and distilling off a solvent under decompression, when the column filled up with silica gel (made in Kazumitsu Hiroshima) for residue refined toluene as a developing solvent, the yellow powder 1.8g was obtained. This thing identified N,N'-di-(anthracen-1-yl)-N,N'-diphenyl-4,4'-benzidine (K-1) from measurement of NMR and FD-MS (field diffusion mass spectrum).

[0071]In the example 1 of manufacture manufacture of example of manufacture 2 K-2, except having used 1-iodopyrene (made by NARD Institute, Ltd.) instead of 1-idoanthracene, when it reacted like the example 1 of manufacture and

having been refined, the yellow powder 1.5g was obtained. This thing identified N,N'-di-(pyrene 1-yl)-N,N'-diphenyl-4,4'-benzidine (K-2) from measurement of NMR and FD-MS.

[0072]In the example 1 of manufacture manufacture of example of manufacture 3 K-3, 1,6-diaminopyrene (made in Tokyo Chemicals) is used instead of N,N'-diphenylbenzidine, And except having used 20 g of iodobenzenes (made in Tokyo Chemicals) instead of 1-iodoanthracene, when it reacted like the example 1 of manufacture and having been refined, the yellow powder 1.4g was obtained.

This thing identified N,N,N',N'-tetraphenyl-1,6-diaminopyrene (K-3) from measurement of NMR and FD-MS.

[0073]In the example 1 of manufacture manufacture of example of manufacture 4 K-4, a N,N'-diphenyl-1,3-phenylenediamine (made by NARD Institute, Ltd.) is used instead of N,N'-diphenylbenzidine, And except having used 1-iodopyrene (made by NARD Institute, Ltd.) instead of 1-iodoanthracene, when it reacted like the example 1 of manufacture and having been refined, the yellow powder 1.5g was obtained. This thing identified the N,N'-di-(pyrene 1-yl)-N,N'-diphenyl-1,3-phenylenediamine (K-4) from measurement of NMR and FD-MS.

[0074]In the example 1 of manufacture manufacture of example of manufacture 5 K-5, except having used 1-aminopyrene instead of N,N'-diphenylbenzidine, and having used 10 g of iodobenzenes instead of 1-iodoanthracene, when it reacted like the example 1 of manufacture and having been refined, the yellow powder 1.9g was obtained. This thing identified N,N'-diphenyl-1-aminopyrene

(K-5) from measurement of NMR and FD-MS.

[0075]2 g of 2g of 1-aminoanthracene (made by Aldrich);2,5-bis-(4-iodophenyl-1-yl)-thiophenes (made by NARD Institute, Ltd.), the anhydrous potassium carbonate 10g, and the copper 1g are put into the three-neck flask of 300 ml of manufacture of example of manufacture 6 K-6, It dissolved in 200 ml of DMSO, and heating stirring was carried out at 200 \*\* for 8 hours. After the \*\* exception's having carried out the inorganic substance after

ending reaction and distilling off a solvent under decompression, the column filled up with silica gel (made in Kazumitsu Hiroshima) for residue refined toluene as a developing solvent, and the yellow powder 1.7g was obtained. Next, this yellow powder 1.5g, 10 g of iodobenzenes, the anhydrous potassium carbonate 10g, and the copper 1g were put into a 300-ml three-neck flask, it dissolved in DMSO, and heating stirring was carried out at 200 \*\* for 8 hours. After the \*\*

exception's having carried out the inorganic substance after ending reaction and distilling off a solvent under decompression, the column filled up with silica gel (made in Kazumitsu Hiroshima) for residue refined toluene as a developing solvent, and the yellow powder 0.68g was obtained. This thing is 2 and 5-bis-(4-) from measurement of NMR and FD-MS. [N-(anthracen-1-yl)-N-phenyl] The aminophenyl thiophene (K-6) was identified.

[0076]What produced ITO by a thickness of 100 nm with vacuum deposition on Examples 1-6 and a comparative example 125mmx75mmx1.1mm glass substrate (made by a JIOMA tick company) was used as the transparent supporting board. For 5 minutes, nitrogen is sprayed, it dries after ultrasonic cleaning, in isopropyl alcohol, and this substrate performs UV ozone wash (UV300, SAMUKO international company make) for 30 minutes. This transparent supporting board is fixed to the substrate holder of a commercial evaporation apparatus (product made from Japanese Vacuum technology), Put MTDATA200mg into the resistance heating boat made from molybdenum, and DPVBi200mg is put into other resistance heating boats made from molybdenum, The fluorescence dopant of the kind which puts NPD200mg which is electron hole transportation material into another resistance heating boat made from

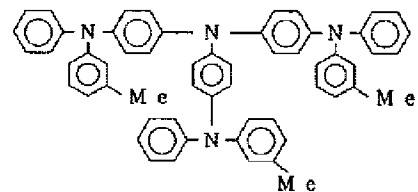
molybdenum, and is shown in the resistance heating boat made from molybdenum of further others in the 1st table [Compound (A)] 200 mg was put in and the vacuum chamber was decompressed to  $1 \times 10^{-4}$  Pa. Said boat into which MTDATA went after that was heated to 215-220 \*\*, it vapor-deposited on the transparent supporting board with the evaporation rate of 0.1-0.3 nm/second, and the hole injection layer of 60 nm of thickness was made to produce. Next, without taking out a substrate from a vacuum chamber, the boat containing NPD was heated and the electron hole transporting bed of 20 nm of thickness was produced on the hole injection layer. At this time, the temperature of the substrate was a room temperature. 40 nm was laminated by using DPVBi as a host material on the NPD layer, without taking this out from a vacuum chamber. At this time, the boat of the compound (A) was heated simultaneously, and the compound (A) was mixed to the luminous layer. The evaporation rate at this time presupposed (C) and the evaporation rate of a compound (A) (is shown in the 1st table) to the evaporation rate ((B) shown in the 1st table) of DPVBi. Therefore, the mixture ratio [The rate of the compound (A) over a host material] became (D) and (being shown in the 1st table). Then, return a vacuum chamber to atmospheric pressure and the 8-hydroxyquinoline aluminium complex which

is the material of an electronic injection layer is newly put into the resistance heating boat made from molybdenum, Furthermore, the magnesium ribbon 1g was put into the resistance heating boat made from molybdenum, 500 mg of silver wires were put into the basket made from tungsten, and the vacuum chamber was decompressed to  $1 \times 10^{-4}$ Pa. Subsequently, the 8-hydroxyquinoline aluminium complex was vapor-deposited with the evaporation rate of 0.01-0.03nm/second, and 20 nm of electronic injection layers were formed. Silver was carried out with the evaporation rate of 0.1nm/second, simultaneous vacuum evaporation of the magnesium was carried out with the evaporation rate of 1.4nm/second, and the silver:magnesium mixing electrode was used as the negative pole. Thickness was 150 nm. Luminous efficiency was computed by having impressed the voltage 8V to the obtained element, and having measured a current amount and the luminosity of the element. The obtained result is shown in the 2nd table. The structure of MTDATA, DPVBi, and NPD is as follows.

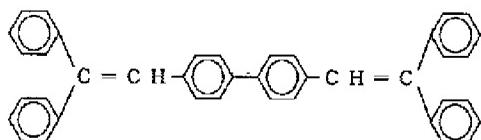
[0077]

[Formula 28]

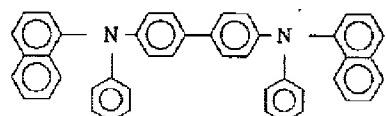
## M T D A T A



## D P V B i



## N P D



[0078]

[Table

1]

第 1 表

	蛍光性ドーパント 〔化合物(A)〕	(B) (nm/秒)	(C) (nm/秒)	(D) 混合比 (重量%)
実施例 1	K-1	2.5 ~ 3.0	0.12	約4.0
実施例 2	K-2	3.0 ~ 5.0	0.09	1.8 ~ 2.9
実施例 3	K-3	3.0 ~ 4.0	0.07	1.5 ~ 1.9
実施例 4	K-4	2.5 ~ 3.0	0.05 ~ 0.07	1.6 ~ 2.7
実施例 5	K-5	2.5 ~ 3.0	0.05 ~ 0.07	1.6 ~ 2.7
実施例 6	K-6	2.5 ~ 3.2	0.1 ~ 0.12	約3.2
比較例 1	ペリレン	3.0 ~ 4.0	0.05	1.2 ~ 1.6

[0079]

[Table 2]

第 2 表

	電 流 量 (mA/cm <sup>2</sup> )	輝 度 (cd/m <sup>2</sup> )	発光効率 (lm/W)	発 光 色
実施例 1	3.3	101	1.2	青色
実施例 2	2.58	160	2.4	緑味青色
実施例 3	4.0	130	1.3	青色
実施例 4	9.0	139	0.58	青色
実施例 5	4.5	120	1.0	青色
実施例 6	7	120	0.67	青緑色
比較例 1	6.7	90	0.53	緑味青色

[0080]Above shows that the element of this invention is excellent in luminous efficiency compared with the thing of the comparative example 1 which used perylene (fluorescence dopant given in JP,5-198378,A) as a fluorescence dopant. Next, each element was driven under a dry nitrogen atmosphere in initial luminance 300 cd/m<sup>2</sup>, and the reduction-by-half life (time for initial luminance to become half) was searched for. A result is shown in the 3rd table. As for the result examined by initial luminance 100 cd/m<sup>2</sup>, about 3.5 times [ of the 3rd table ] life is acquired. Therefore, as for the element of this invention, on condition of initial luminance 100 cd/m<sup>2</sup>, the life of 2500 hours - 1100 hours is acquired.

[0081]

[Table

3]

第 3 表

	半減寿命 (時間)	
	初期輝度 300 cd/m <sup>2</sup>	初期輝度 100 cd/m <sup>2</sup>
実施例 1	3 4 0	1 2 0 0
実施例 2	7 0 0	2 5 0 0
実施例 3	6 5 0	2 3 0 0
実施例 4	3 2 0	1 1 0 0
実施例 5	4 8 0	1 7 0 0
実施例 6	6 5 0	2 3 0 0
比較例 1	1 5 0	5 0 0

[0082]As shown in the 3rd table, as for the element of this invention, compared with the thing of the comparative example 1, the life is improved substantially.

[0083]Comparative example 2 fluorescence dopant [Compound (A)] When it carries out, an element is produced like Example 1 except having used PAVTP

(fluorescence dopant given in International Patent Publication No. 6157 [ 94 to ])

and a reduction-by-half life is searched for by initial luminance 300 cd/m<sup>2</sup>, a reduction-by-half life is 300 hours.

Compared with the element of this invention, it was short-life, and inferior.

The test result in the time of initial luminance 100 cd/m<sup>2</sup> was reduction-by-half

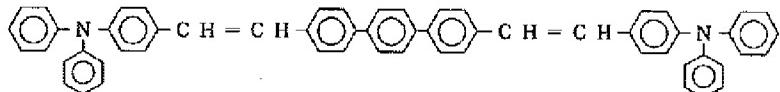
life 1000 hours. The structure of PAVTP is shown below.

[0084]

[Formula

29]

P A V T P



[0085]

[Effect of the Invention] The luminous region which answers the recombination area or this recombination which an electron hole and an electron recombine, and emits light at least the organic EL device of this invention to either. The fluorescence dopant of a specific structure is made to contain, and it has a long life that there is little change of the luminescent color even if it drives for a long time etc., and luminous efficiency is used suitably for the display of information industry apparatus, etc. highly.



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-199162

(43) 公開日 平成8年(1996)8月6日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 9 K 11/06  
H 0 5 B 33/14

識別記号 庁内整理番号  
Z 9280-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願平7-10918

(22) 出願日 平成7年(1995)1月26日

(71) 出願人 000183646  
出光興産株式会社  
東京都千代田区丸の内3丁目1番1号  
(72) 発明者 細川 地潮  
千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株  
式会社内  
(72) 発明者 川村 久幸  
千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株  
式会社内  
(74) 代理人 弁理士 大谷 保

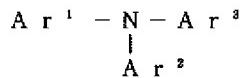
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

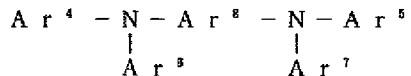
【目的】 長時間駆動しても発光色の変化が少ないなど、長寿命を有し、かつ高効率の有機エレクトロルミネッセンス素子(有機EL素子)を提供すること。

【構成】 正孔と電子とが再結合する再結合領域及び該再結合に反応して発光する発光領域を少なくとも有する有機化合物槽と、この有機化合物層を挟持する一対の電極とを備えた有機EL素子において、上記再結合領域又は発光領域の少なくともいずれかに、蛍光性ドーパントとして、一般式

【化1】



及び

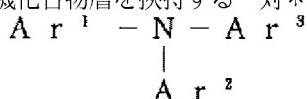


(式中の各記号は明細書で定義したとおりである。) で

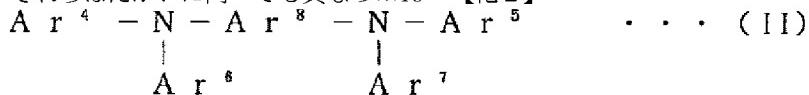
表される化合物の中から選ばれた少なくとも一種類を0.1~8重量%の割合で含有させた有機EL素子である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正孔と電子とが再結合する再結合領域及び該再結合に応答して発光する発光領域を少なくとも有する有機化合物層と、この有機化合物層を挟持する一対\*



〔式中、 $\text{A r}^1$ 、 $\text{A r}^2$  及び $\text{A r}^3$  は、それぞれ炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~30のアリール基又は複素環式基を示し、それらはたがいに同一でも異なる。〕



〔式中、 $\text{A r}^4$ 、 $\text{A r}^5$ 、 $\text{A r}^6$  及び $\text{A r}^7$  はそれぞれ炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~30のアリール基又は複素環式基を示し、それらはたがいに同一でも異なる。〕で表される化合物の中から選ばれた少なくとも一種を0.1~8重量%の割合で含有させたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】 蛍光性ドーパントを発光層に含有させる請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 素子構成が、陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極である請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は有機エレクトロルミネッセンス（以下、ELと略記する）素子に関し、さらに詳しくは、長時間駆動しても発光色の変化が少ないなど、長寿命を有し、かつ高効率の有機EL素子に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 電界発光を利用したEL素子は、自己発光のため視認性が高く、かつ完全固体素子であるため、耐衝撃性に優れるなどの特徴を有することから、各種表示装置における発光素子としての利用が注目されている。このEL素子には、発光材料に無機化合物を用いてなる無機EL素子と有機化合物を用いてなる有機EL素子とがあり、このうち、有機EL素子は、印加電圧を大幅に低くしるために、次世代の表示素子としてその実用化研究が積極的になされている。

【0003】 ところで、この有機EL素子においては、長寿命かつ高効率の青色発光素子を開発するため、これまで青色発光材料に関する研究に力が注がれ、種々の青色発光材料、例えば高輝度、高効率のジスチリルアリーレン系青色発光材料（特開平2-247278号公

\*の電極とを備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、上記再結合領域及び／又は発光領域に、蛍光性ドーパントとして、一般式（I）



※でいてもよいが、その少なくとも一つは炭素数12以上の縮合多環炭化水素基である。] 及び一般式（II）



報），高輝度のキレート系青色発光材料（特開平5-198378号公報），高輝度のジアミン系青色発光材料（特開平6-220437号公報）などが開示されている。しかしながら、これらの青色発光材料は、通常陽極／正孔注入輸送層／発光層／電子注入輸送層／陰極の構成で利用され、性能が発揮されていたが、寿命の点では必ずしも満足しうるものではなく、例えば（1）駆動時間が経過するとともに、色が緑色化し、発光色が変化する、（2）初期輝度100cd/m<sup>2</sup>の時の半減寿命が1000時間程度と短い（実用上は数千時間以上が要求される）、などの問題がある。

【0004】 他方、本発明における蛍光性ドーパントに類似した構造を有する化合物を発光層の材料とする素子が提案されているが（特開平6-220437号公報）、微量添加された蛍光性ドーパントの機能については何ら言及していない。また、特開平6-9953号公報及び国際特許公開94-6157号には、発光層に添加させる電荷注入補助剤であるジスチリルアリーレン系材料が開示されている。この材料は蛍光性ドーパントとしても働くものであるが、このものを用いた素子の半減寿命は1000時間程度（初期輝度100cd/m<sup>2</sup>）と短く、改善が求められていた。

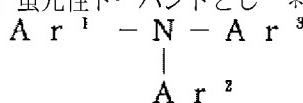
## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような従来の有機EL素子がもつ欠点を改良し、長時間駆動しても発光色の変化が少ないなど、長寿命を有し、かつ高効率の有機EL素子を提供すること目的とするものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、長寿命かつ高効率の有機EL素子を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、素子の正孔と電子との結合領域又は発光領域の少なくともいずれかに、蛍光性ドーパントとして、特定の化合物を所定の割合で含有させることにより、その目的を達成しうることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明は、正孔と電子とが再結合する再結合領域及び該再結合に応答

して発光する発光領域を少なくとも有する有機化合物層と、この有機化合物層を挟持する一对の電極とを備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、上記再結合領域及び／又は発光領域に、蛍光性ドーパントとして



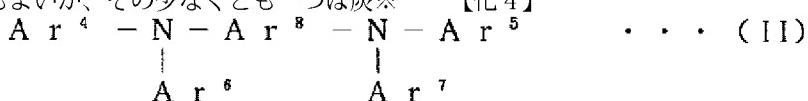
\*て、一般式(I)

【0007】

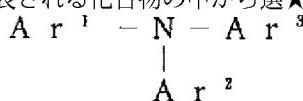
【化3】

... (I)

【0008】〔式中、 $\text{A r}^1$ 、 $\text{A r}^2$  及び $\text{A r}^3$  は、それぞれ炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～30のアリール基又は複素環式基を示し、それらはたがいに同一でも異なっていてもよいが、その少なくとも一つは炭素数12以上の縮合多環炭化水素基である。〕及び一般式(II)



【0010】〔式中、 $\text{A r}^4$ 、 $\text{A r}^5$ 、 $\text{A r}^6$  及び $\text{A r}^7$  はそれぞれ炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～30のアリール基又は複素環式基を示し、それらはたがいに同一でも異なっていてもよく、 $\text{A r}^8$  は炭素数6～30のアリーレン基又は二価の複素環式基を示すが、 $\text{A r}^4 \sim \text{A r}^8$  の少なくとも一つは炭素数12以上の縮合多環炭化水素基である。〕で表される化合物の中から選★



※素数12以上の縮合多環炭化水素基である。〕及び一般式(II)

10 【0009】

【化4】

... (II)

★ばれた少なくとも一種を0.1～8重量%の割合で含有させたことを特徴とする有機EL素子を提供するものである。本発明において用いられる蛍光性ドーパントは、一般式(I)

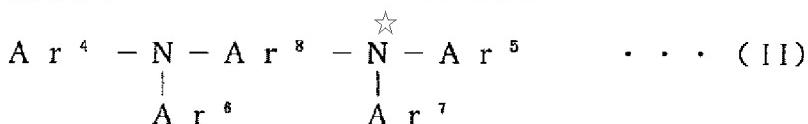
【0011】

【化5】

... (I)

【0012】又は、一般式(II)

【0013】



☆【化6】

【0014】で表される構造を有する化合物である。上記一般式(I)及び(II)において、 $\text{A r}^1 \sim \text{A r}^7$  は、それぞれ炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～30のアリール基又は複素環式基を示す。ここで、炭素数1～10のアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基などが挙げられ、炭素数6～30のアリール基の例としては、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基などの非縮合炭化水素基や縮合多環炭化水素基が挙げられる。該縮合多環炭化水素基としては、好ましくは環を形成する炭素数が18以下のもの、例えばペンタレニル基、インデニル基、ナフチル基、アズレニル基、ヘプタレニル基、ビフェニレニル基、as-インダセニル基、フルオレニル基、s-インダセニル基、アセナフチレニル基、プレシアデニル基、アセナフテニル基、フェナレニル基、フェナントリル基、アントリル基、フルオランテニル基、アセフェナントリレニル基、アセアントリレニル基、トリフェニレニル基、ピレニル基、クリセニル基、ナフタセニル基などが挙げられる。

【0015】また、複素環式基の例としては、ピリジル

30 基、ピリミジル基、ピラジニル基、トリアジニル基、フラン基、ピロリル基、チオフェニル基、キノリル基、クマリニル基、ベンゾフラニル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズオキサゾリル基、ジベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、ジベンゾチオフェニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ピラゾリル基、イミダゾリル基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、チアゾリル基、インダゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ピリダジニル基、シンノリル基、キナゾリル基、キノキサリル基、フタラジニル基、フタラジンジオニル基、フタルアミジル基、クロモニル基、ナフトラクタミル基、キノロニル基、o-スルホ安息香酸イミジル基、マレイン酸イミジル基、ナフタリジニル基、ベンズイミダゾロニル基、ベンズオキサゾロニル基、ベンゾチアゾロニル基、ベンゾチアゾチオニル基、キナゾロニル基、キノキサロニル基、フタラゾニル基、ジオキソピリミジニル基、ピリドニル基、イソキノロニル基、イソキノリニル基、イソチアゾリル基、ベンズイソキサゾリル基、ベンズイソチアゾリル基、インダジロニル基、アクリジニル基、アクリドニル基、キナゾリンジオニル基、キノキサリンジオニル基、ベンゾオキサジンジオニル基、ベンゾキサジノニ

ル基、ナフタルイミジル基などが挙げられる。

【0016】一方、 $A_r^1$  は炭素数6～30のアリーレン基又は二価の複素環式基を示す。ここで、炭素数6～30のアリーレン基又は二価の複素環式基としては、例えば $A_r^1 \sim A_r^7$  の説明で例示したアリール基又は複素環式から、水素原子を1個除いた二価の基を挙げることができる。また、他のアリーレン基として、ジフェニレンプロパン基、ジフェニレンメタン基などのジアリーレンアルカン基、ジフェニレンシクロヘキサン基、ジフェニレンシクロペンタン基などのジアリーレンアルカン基、ジフェニレンエーテル基などのジアリーレンエーテル基、ジフェニレンチオエーテル基などのジアリーレンチオエーテル基、N-フェニルジフェニレンアミン基、N-ナフチルジナフチレンアミン基、N-フェニルカルバゾリレン基などのN-アリールジアリーレンアミン基、さらにジフェニルチオフェン、ジフェニルビチオフェンの2価の基などのジアリールチオフェン又はジアリールビチオフェン基なども好ましく挙げができる。該 $A_r^1$ 、 $A_r^2$  及び $A_r^3$  は、たがいに同一でも異なっていてもよいが、その少なくとも一つは炭素数12以上の縮合多環炭化水素基であることが必要である。また $A_r^4$ 、 $A_r^5$ 、 $A_r^6$  及び $A_r^7$  はたがいに同一でも異なっていてもよいが、 $A_r^4 \sim A_r^8$  の少なくとも一つは炭素数12以上の縮合多環炭化水素基であることが必要である。

【0017】さらに、該 $A_r^1 \sim A_r^8$  は適當な置換基が導入されていてもよく、この置換基としては、例えば(1)ハロゲン原子(F, C1, Br, I), シアノ基、ニトロ基、(2)アルキル基、(3)アルコキシ基、(4)アリールオキシ基、(5)アルキル又はアリールメルカプト基、(6) $-NR^1R^2$  ( $R^1$  及び $R^2$  はそれぞれ水素原子、アルキル基又はアリール基を示し、それらはたがいに同一でも異なっていてもよい。)で表される置換若しくは無置換アミノ基、(7)アルキレンジオキシ基、アルキレンジチオ基などを挙げができる。ここで、(2)のアルキル基としては、炭素数1～20、特に1～12の直鎖状又は分岐鎖状のものが好ましく、また、このアルキル基は、さらにハロゲン原子(F, C1, Br, I), 水酸基、シアノ基、炭素数1～12のアルコキシ基、フェニル基又は炭素数1～12のアルキル基やアルコキシ基で置換されたフェニル基を含有していてもよい。このようなアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソブロピル基、t-ブチル基、sec-ブチル基、n-ブチル基、イソブチル基、トリフルオロメチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-シアノエチル基、2-メトキシエチル基、ベンジル基、4-クロロベンジル基、4-メチルベンジル基、4-メトキシベ

ンジル基、4-フェニルベンジル基などが挙げられる。

【0018】(3)のアルコキシ基( $-OR^3$ )としては、 $R^3$  として上記(2)で例示したアルキル基を有するものを挙げることができ、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、t-ブトキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、イソブトキシ基、2-ヒドロキシエトキシ基、2-シアノエトキシ基、ベンジルオキシ基、4-メチルベンジルオキシ基、トリフルオロメトキシ基などが挙げられる。

10 (4)のアリールオキシ基( $-OA_r$ )としては、 $A_r$  として無置換又はハロゲン原子(F, C1, Br, I)，炭素数1～4のアルキル基若しくはアルコキシ基などが置換されたフェニル基やナフチル基を有するものを好ましく挙げることができ、具体的にはフェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、4-メチルフェノキシ基、4-メトキシフェノキシ基、4-クロロフェノキシ基、6-メチル-2-ナフチルオキシ基などが挙げられる。また、(5)のアルキル又はアリールメルカプト基( $-SR^4$ )としては、 $R^4$  として上記(2)で例示したアルキル基又は(4)で例示したフェニル基やナフチル基などを有するものを挙げることができ、具体的には、メチルチオ基、エチルチオ基、フェニルチオ基、p-メチルフェニルチオ基などが挙げられる。

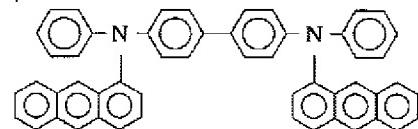
20 【0019】さらに、(6)の $-NR^1R^2$  で示される基としては、 $R^1$  及び $R^2$  がそれぞれ水素原子、アルキル基又はアリール基であるものが挙げられる。ここで、アルキル基としては、上記(2)で例示したものを挙げることができ、またアリール基としては、無置換又はハロゲン原子(F, C1, Br, I)，炭素数1～4のアルキル基若しくはアルコキシ基などが置換されたフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、ピレニル基、アントラニル基などを挙げができる。該 $R^1$  及び $R^2$  はたがいに同一でも異なっていてもよく、またたがいに結合して環構造を形成していてもよい。具体的には、アミノ基、ジエチルアミノ基、N-メチル-N-フェニルアミノ基、N、N-ジフェニルアミノ基、N、N-ジ-(p-トリル)アミノ基、ジベンジルアミノ基、ピペリジノ基、モルホリノ基、ユロリジル基などが挙げられる。(7)のアルキレンジオキシ基、アルキレンジチオ基としては、例えばメチレンジオキシ基、メチレンジチオ基などが挙げられる。

30 【0020】前記一般式(I)、(II)で表される化合物としては、例えば次に示す構造のものを挙げができる。

【0021】

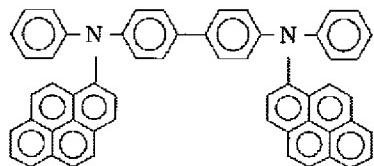
【化7】

7



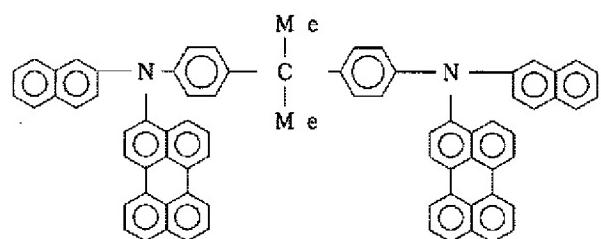
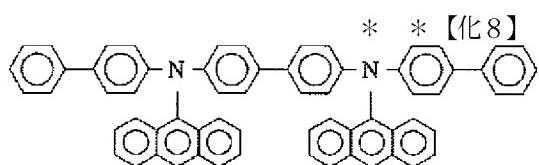
(K-1)

8

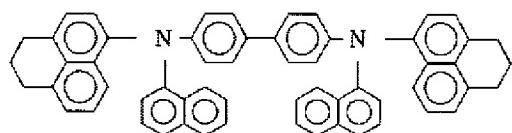
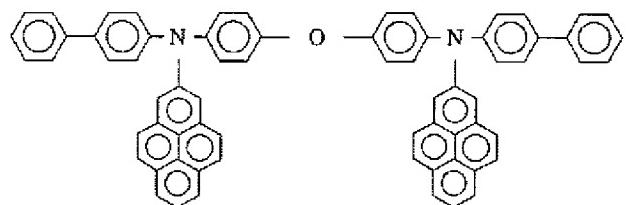


(K-2)

【0022】



(Me : メチル基)



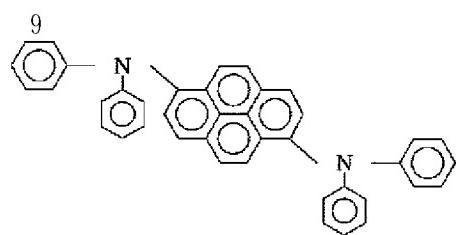
【0023】

【化9】

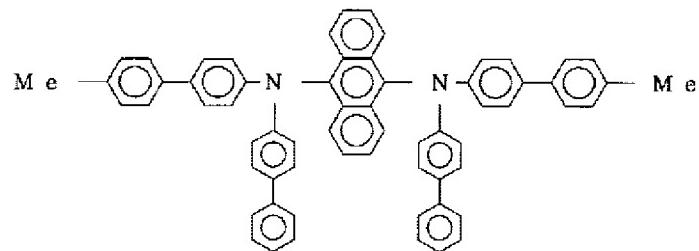
(6)

特開平8-199162

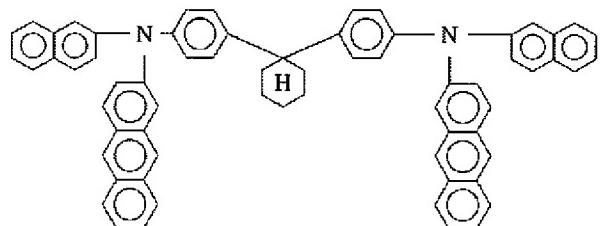
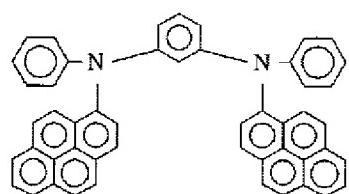
10



(K-3)



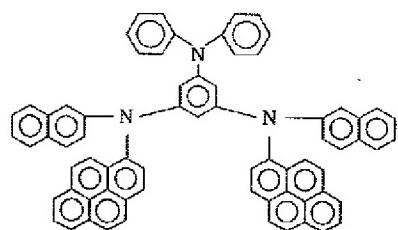
(K-4)



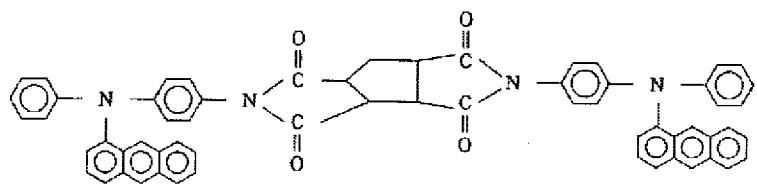
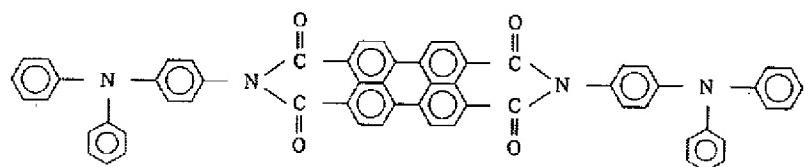
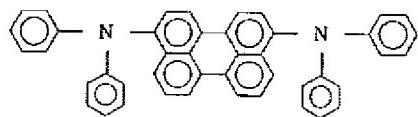
【0024】

【化10】

11



12



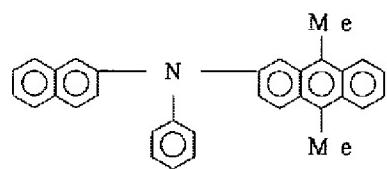
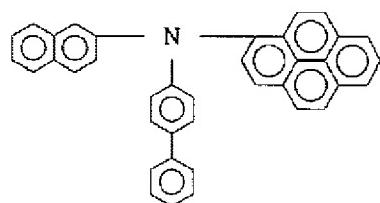
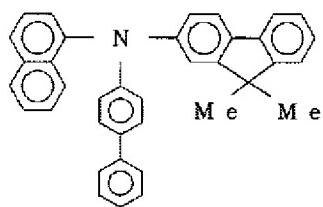
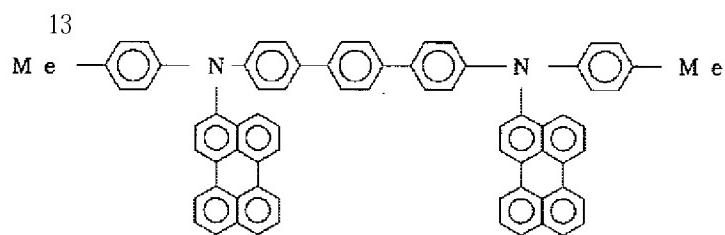
【0025】

【化11】

(8)

特開平8-199162

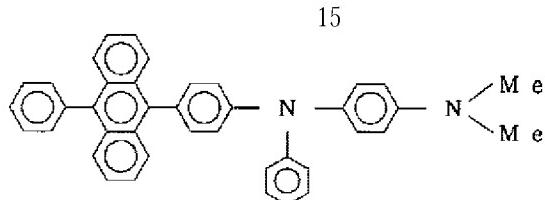
14



【0026】

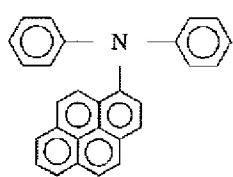
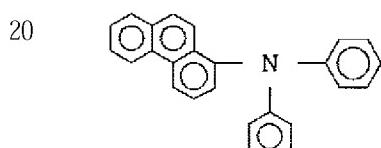
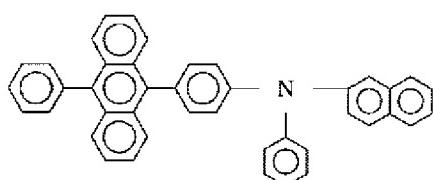
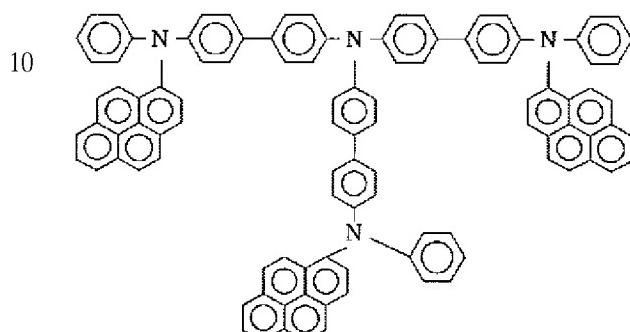
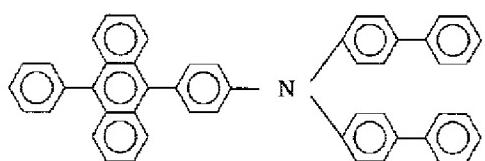
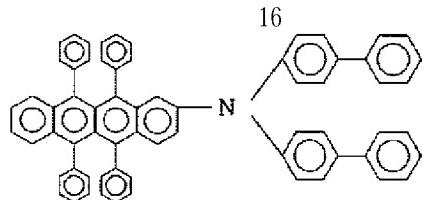
【化12】

(9)

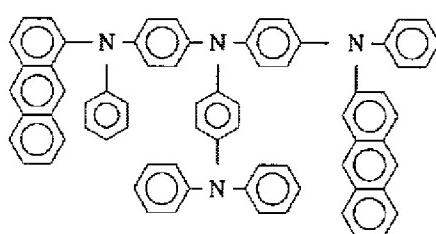


特開平8-199162

\*



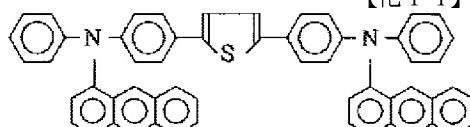
(K-5)

【0027】  
【化13】

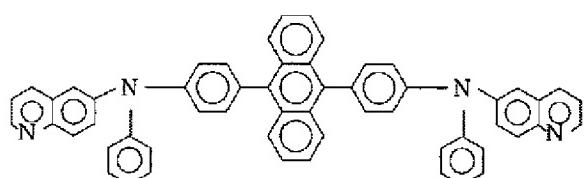
\*30

【0028】

【化14】



(K-6)



【0029】本発明においては、蛍光性ドーパントとして、これらの化合物を一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。なお、本発明における蛍光性ドーパントとは、有機EL素子の再結合領域又は発光領域において、正孔と電子の再結合に応答して光を発する

化合物のことであり、再結合領域又は発光領域を形成する物質（ホスト材料）に微量含有させるものである。ここで、再結合領域とは、素子中にあって、正孔と電子とが出会い、結合して励起状態を形成する場所のことである。また、発光領域とは、再結合領域で形成された励起

状態は、場合によっては移動し、拡散するが、その拡散する範囲を指定する場所のことである。

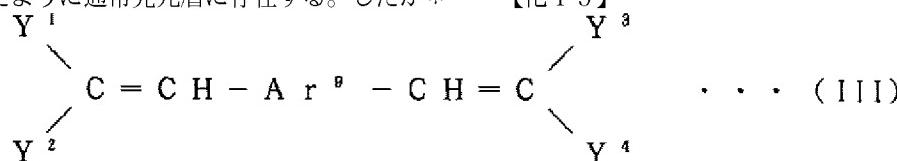
【0030】本発明においては、上記蛍光性ドーパントは、再結合領域及び発光領域の少なくともいずれか、即ち、再結合領域のみに、発光領域のみに、あるいは両領域に、0.1～8重量%の割合で含有させが必要である。この含有量が0.1重量%未満では蛍光性ドーパントの効果が充分に発揮されず、本発明の目的が達せられない。一方、8重量%を超えると蛍光性ドーパント間の会合により、消失現象が生じ、充分に効果が発揮されない場合がある。素子の長寿命化及び高効率化の点から、蛍光性ドーパントの好ましい含有量は0.3～4重量%の範囲であり、特に0.8～3重量%の範囲が好適である。この蛍光性ドーパントを、再結合領域又は発光領域に含有させる方法については特に制限はないが、例えば再結合領域又は発光領域を形成する材料（ホスト材料）との共蒸着法を採用するのが好ましい。この方法においては、ホスト材料と蛍光性ドーパントを、それぞれが収容された別々のポートから真空蒸着し、再結合領域や発光領域を形成する。本発明の有機EL素子においては、有機化合物層として、再結合領域及び発光領域を少なくとも有するものが用いられる。この再結合領域及び発光領域は、通常発光層に存在するため、本発明においては、有機化合物層として発光層のみを用いてもよいが、必要に応じ、発光層以外に、例えば正孔注入層、電子注入層、有機半導体層、電子障壁層、付着改善層なども用いることができる。

【0031】次に、本発明の有機EL素子の代表的な構成例を示す。もちろん、これに限定されるものではない。

- ①陽極／正孔注入層／発光層／陰極
- ②陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極
- ③陽極／発光層／電子注入層／陰極
- ④陽極／有機半導体層／発光層／陰極
- ⑤陽極／有機半導体層／電子障壁層／発光層／陰極
- ⑥陽極／正孔注入層／発光層／付着改善層／陰極

これらの中で、通常②の構成が好ましく用いられる。

【0032】本発明の素子における再結合領域及び発光領域は、前記したように通常発光層に存在する。したが\*



【0037】で表されるジスチリルアリーレン系化合物が好ましく用いられる。この化合物は、特開平2-247278号公報に開示されている。

【0038】上記一般式(III)において、Y¹～Y⁴はそれぞれ水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数7～8のアラルキル基、

\*って、蛍光性ドーパントは、通常発光層に含有される。しかし、場合によっては、他の層、例えば正孔注入層、電子注入層、有機半導体層、電子障壁層、付着改善層なども、再結合や発光に関与することがある。この場合、これらの層にも含有させるのが好ましい。

【0033】本発明の有機EL素子は、上記有機化合物層が一対の電極、すなわち陽極と陰極とによって挟持された構造を有しており、該陽極としては、仕事関数の大きい(4eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、Auなどの金属、CuI、ITO、SnO₂、ZnOなどの誘電性透明材料が挙げられる。該陽極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより作製することができる。この電極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また、電極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10nm～1μm、特に10～200nmの範囲が好ましい。

【0034】一方、陰極としては、仕事関数の小さい(4eV以下)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウムカリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム・銀合金、Al/AI<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、インジウム、希土類金属などが挙げられる。該陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、電極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましく、膜厚は通常10nm～1μm、特に50～200nmの範囲が好ましい。なお、本発明の素子においては、特に規定しないが、該陽極又は陰極のいずれか一方が透明若しくは半透明であることが発光を透過し、取り出す効率がよいので好ましい。

【0035】本発明の素子における発光層においては、発光材料（ホスト材料）として、一般式(III)

【0036】

【化15】

$\text{Y}^3$

/

\

… (III)

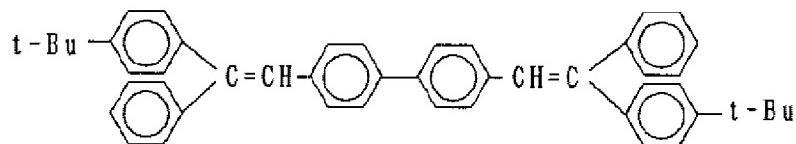
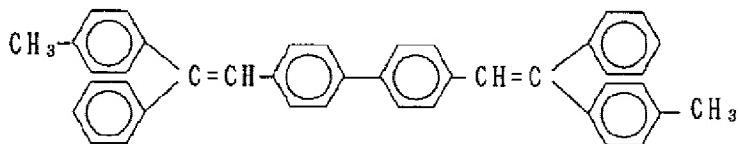
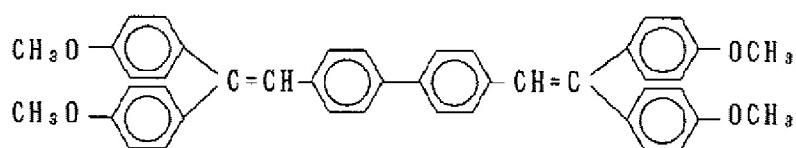
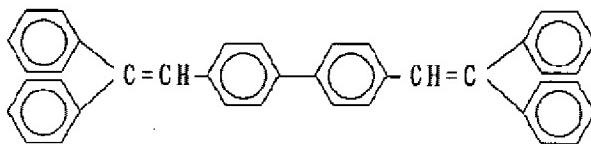
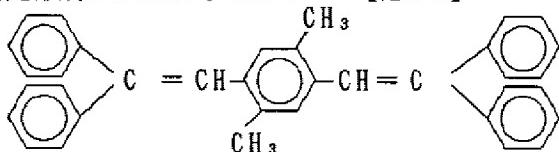
置換あるいは無置換の炭素数6～18のアリール基、置換あるいは無置換のシクロヘキシル基、置換あるいは無置換の炭素数6～18のアリールオキシ基、炭素数1～6のアルコキシ基を示す。ここで、置換基は炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数7～8のアラルキル基、炭素数6～18のアリールオキ

シ基、炭素数1～6のアシリル基、炭素数1～6のアシリルオキシ基、カルボキシル基、スチリル基、炭素数6～20のアリールカルボニル基、炭素数6～20のアリールオキシカルボニル基、炭素数1～6のアルコキシカルボニル基、ビニル基、アニノカルボニル基、カルバモイル基、フェニル基、ニトロ基、水酸基あるいはハロゲンを示す。これらの置換基は単一でも複数でもよい。また、 $Y^1 \sim Y^4$  は同一でも、また互いに異なっていてもよく、 $Y^1$  と $Y^2$  及び $Y^3$  と $Y^4$  は互いに置換している基と結合して、置換あるいは無置換の飽和五員環又は置換あるいは無置換の飽和六員環を形成してもよい。 $A_r$ \*

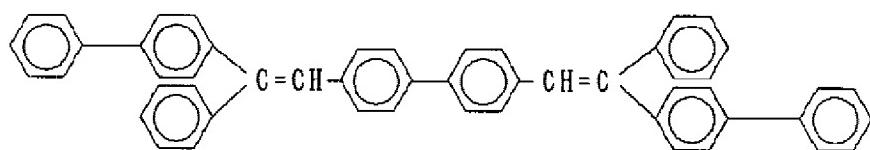
\*<sup>9</sup> は置換あるいは無置換の炭素数6～20のアリーレン基を表し、單一置換されていても、複数置換されていてもよく、また結合部位は、オルト、パラ、メタいずれでもよい。但し、 $A_r$ <sup>9</sup> が無置換フェニレン基の場合、 $Y^1 \sim Y^4$  はそれぞれ炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数7～8のアラルキル基、置換あるいは無置換のナフチル基、ビフェニル基、シクロヘキシル基、アリールオキシ基より選ばれたものである。このようなジスチリルアリーレン系化合物としては、例えば、

10 【0039】

【化16】



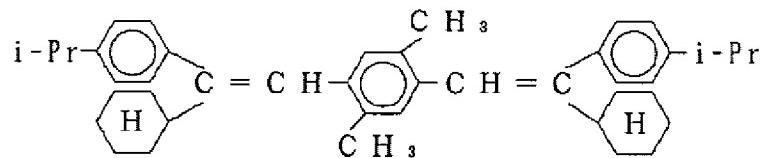
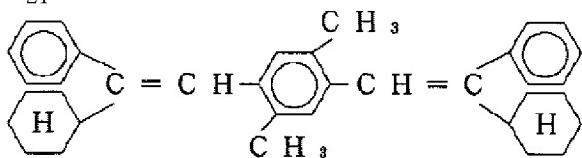
( t - B u : t - プチル基 )



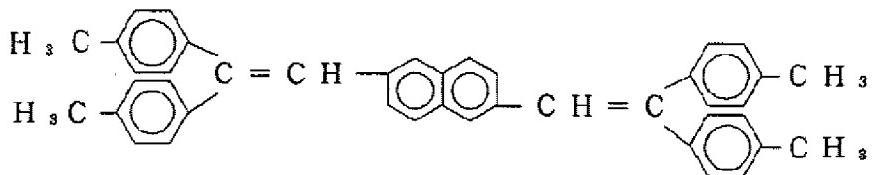
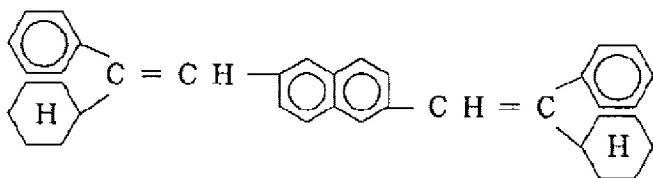
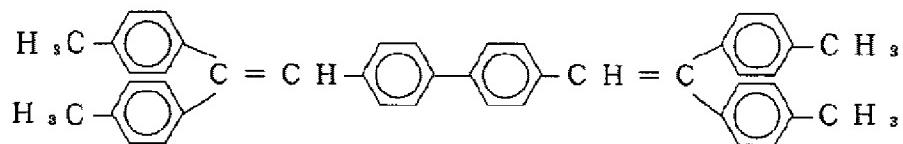
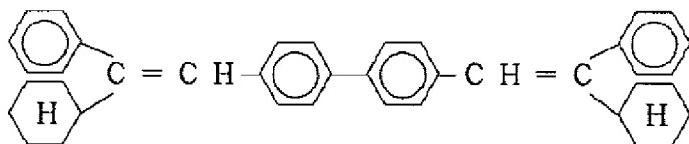
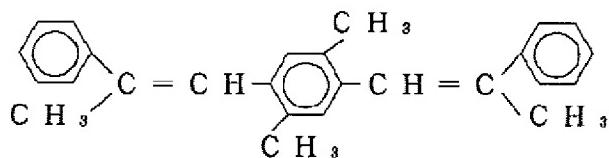
【0040】

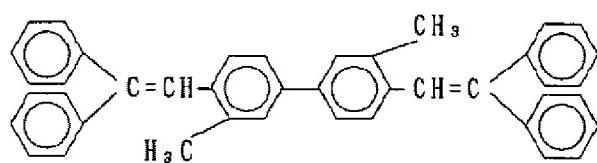
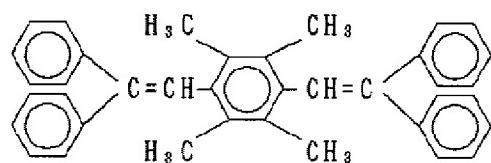
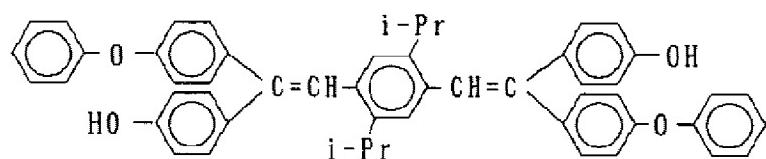
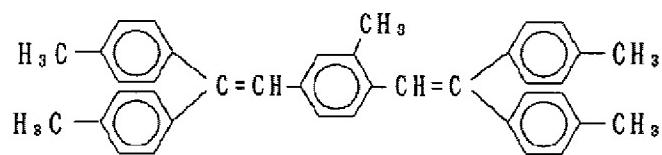
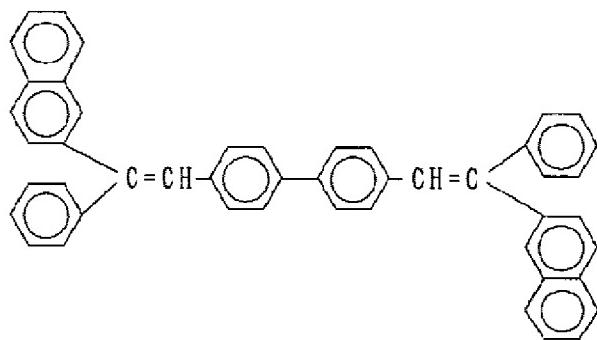
【化17】

21



( i - Pr : イソプロピル基 )

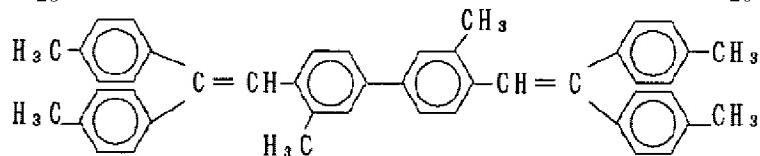




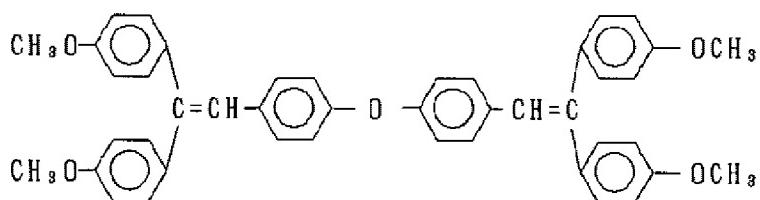
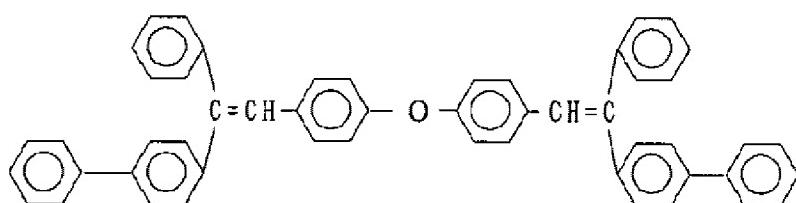
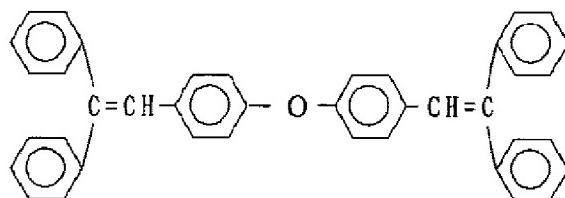
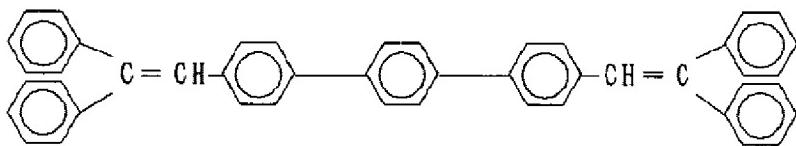
【0042】

【化19】

25



26



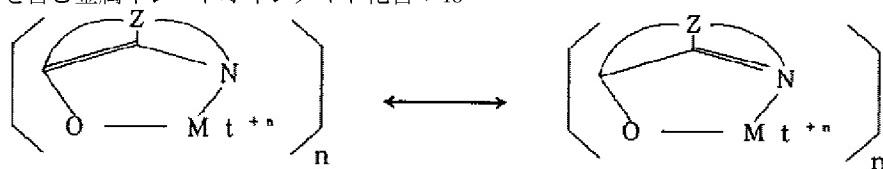
【0043】などが挙げられる。

【0044】また、別の好ましい発光材料（ホスト材料）として、8-ヒドロキシキノリン、又はその誘導体の金属錯体を挙げることができる。具体的には、オキシン（一般に8-キノリノールまたは8-ヒドロキシキノリン）のキレートを含む金属キレートオキシノイド化合物<sup>\*40</sup>

\* 物である。このような化合物は高水準の性能を示し、容易に薄膜形態に成形される。このオキシノイド化合物の例は下記構造式を満たすものである。

【0045】

【化20】



【0046】（式中、M t は金属を表し、n は1~3の整数であり、Zはそのそれぞれの位置が独立であって、少なくとも2以上の縮合芳香族環を完成させるために必要な原子を示す。）

ここで、M t で表される金属は、一価、二価又は三価の金属とすることができますのであり、例えはリチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、マグネシウムやカルシウムなどのアルカリ土類金属、あるいはホウ

素又はアルミニウムなどの土類金属である。一般に有用なキレート化合物であると知られている一価、二価又は三価の金属はいずれも使用することができる。

【0047】また、Zは、少なくとも2以上の縮合芳香族環の一方がアゾール又はアジンからなる複素環を形成させる原子を示す。ここで、もし必要であれば、上記縮合芳香族環に他の異なる環を付加することが可能である。また、機能上の改善がないまま嵩ばった分子を付加することを回避するため、Zで示される原子の数は18以下に維持することが好ましい。さらに、具体的にキレート化オキシノイド化合物を例示すると、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)マグネシウム、ビス(ベンゾー-8-キノリノール)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリラート)アルミニウムオキシド、トリス(8-キノリノール)インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、8-キノリノールリチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノール)ガリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノール)カルシウム、5,7-ジクロル-8-キノリノールアルミニウム、トリス(5,7-ジプロモ-8-ヒドロキシキノリノール)アルミニウムなどがある。

【0048】さらに、特開平5-198378号公報に記載されているフェノラート置換8-ヒドロキシキノリンの金属錯体は、青色発光材料として、好ましいものである。このフェノラート置換8-ヒドロキシキノリンの金属錯体の具体例としては、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(フェノラート)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(o-クレゾラート)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(m-クレゾラート)アルミニウム(II I)、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(p-クレゾラート)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(o-フェニルフェノラート)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(m-フェニルフェノラート)アルミニウム(II I)、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(p-フェニルフェノラート)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(2,3-ジメチルフェノラート)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(2,6-ジメチルフェノラート)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(3,4-ジメチルフェノラート)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(3,5-ジメチルフェノラート)アルミニウム(II I)、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(3,5-ジ-t-ブチルフェノラート)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(2,6-ジフェニルフェノラート)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(2,4,6-トリフ

エニルフェノラート)アルミニウム(III)などが挙げられる。これらの発光材料は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0049】本発明の素子における発光層の形成方法としては、例えば蒸着法、スピンドル法、キャスト法、LB法などの公知の方法により薄膜化することにより形成することができるが、特に分子堆積膜であることが好ましい。ここで、分子堆積膜とは、該化合物の気相状態から沈着され形成された薄膜や、該化合物の溶融状態又は液相状態から固体化され形成された膜のことである。通常、この分子堆積膜はLB法により形成された薄膜(分子累積膜)と凝集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区別することができる。また、この発光層は樹脂などの接着材と共に溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピンドル法などにより薄膜化して形成することができる。このようにして形成された発光層の膜厚については特に制限はなく、適宜状況に応じて選ぶことができるが、好ましくは1nm~10μm、特に好ましくは5nm~5μmの範囲がよい。

【0050】次に、正孔注入層は、必ずしも本発明の素子に必要なものではないが、発光性能の向上のために用いた方が好ましいものである。この正孔注入層は、発光層への正孔注入を助ける層であって、正孔移動度が大きく、イオン化エネルギーが、通常5.5eV以下と小さい。このような正孔注入層としては、より低い電界で正孔を発光層に輸送する材料が好ましく、さらに正孔の移動度が、例えば $10^4 \sim 10^6$  V/cmの電界印加時に、少なくとも $10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/V・秒であればなお好ましい。このような正孔注入材料については、前記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝材料において、正孔の電荷輸送材として慣用されているものやEL素子の正孔注入層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

【0051】該正孔注入材料としては、例えばトリアゾール誘導体(米国特許第3,112,197号明細書等参照)、オキサジアゾール誘導体(米国特許第3,189,447号明細書等参照)、イミダゾール誘導体(特公昭37-16096号公報等参照)、ポリアリールアルカン誘導体(米国特許第3,615,402号明細書、同3,820,989号明細書、同3,542,544号明細書、特公昭45-5555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報等参照)、ピラゾリン誘導体およびピラゾロン誘導体(米国特許第3,180,729号明細書、同4,278,746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同5

7-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報等参照)、フェニレンジアミン誘導体(米国特許第3,615,404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、特開昭54-53435号公報、同54-110536号公報、同54-119925号公報等参照)、アリールアミン誘導体(米国特許第3,567,450号明細書、同3,180,703号明細書、同3,240,597号明細書、同3,658,520号明細書、同4,232,103号明細書、同4,175,961号明細書、同4,012,376号明細書、特公昭49-35702号公報、同39-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報、同56-22437号公報、西独特許第1,110,518号明細書等参照)、アミノ置換カルコン誘導体(米国特許第3,526,501号明細書等参照)、オキサゾール誘導体(米国特許第3,257,203号明細書などに記載のもの)、スチリルアントラセン誘導体(特開昭56-46234号公報等参照)、フルオレノン誘導体(特開昭54-110837号公報等参照)、ヒドラゾン誘導体(米国特許第3,717,462号明細書、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-46760号公報、同55-85495号公報、同57-11350号公報、同57-148749号公報等参照)、スチルベン誘導体(特開昭61-210363号公報、同61-228451号公報、同61-14642号公報、同61-72255号公報、同62-47646号公報、同62-36674号公報、同62-10652号公報、同62-30255号公報、同60-93445号公報、同60-94462号公報、同60-174749号公報、同60-175052号公報等参照)などを挙げができる。さらに、シラザン誘導体(米国特許第4,950,950号明細書)、ポリシラン系(特開平2-204996号公報)、アニリン系共重合体(特開平2-282263号公報)、導電性高分子オリゴマー(特開平1-211399号公報)、特に含チオフェンオリゴマーなどが挙げられる。

【0052】本発明においては、これらの化合物を正孔注入材料として使用することができるが、次に示すポリフィリン化合物(特開昭63-2956965号公報などに記載のもの)、芳香族第三級アミン化合物およびスチリルアミン化合物(米国特許第4,127,412号明細書、特開昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同54-149634号公報、同54-64299号公報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公報、同61-98353号公報、同63-295695号公報等参照)、特に該芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

【0053】該ポリフィリン化合物の代表例としては、

ポルфин、1,10,15,20-テトラフェニル-21H、23H-ポルфин銅(II)；1,10,15,20-テトラフェニル-21H、23H-ポルфин亜鉛(II)；5,10,15,20-テトラキス(ペンタフルオロフェニル)-21H、23H-ポルфин；シリコンフタロシアニンオキシド；アルミニウムフタロシアニンクロリド；フタロシアニン(無金属)；ジリチウムフタロシアニン；銅テトラメチルフタロシアニン；銅フタロシアニン；クロムフタロシアニン；亜鉛フタロシアニン；鉛フタロシアニン；チタニウムフタロシアニンオキシド；マグネシウムフタロシアニン；銅オクタメチルフタロシアニンなどが挙げられる。

【0054】また該芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N,N,N',N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノフェニル、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン、N,N,N',N'-テトラ-p-トリル-4,4'-ジアミノビフェニル、1,1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン、ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)フェニルメタン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(4-メトキシフェニル)-4,4'-ジアミノビフェニル、N,N,N',N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル、N,N,N-トリ(P-トリル)アミン、4-(ジ-p-トリルアミノ)-4'-(4-(ジ-p-トリルアミノ)スチリル)スチルベン、4-N,N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン、3-メトキシ-4'-N,N-ジフェニルアミノスチルベンゼン、N-フェニルカルバゾール、芳香族ジメチリディン系化合物などが挙げられる。

【0055】本発明のEL素子における該正孔注入層は、上記化合物を、例えば真空蒸着法、スピンドルコート法、LB法などの公知の薄膜法により製膜して形成することができる。この正孔注入層の膜厚は、特に制限はないが、通常は5nm～5μmである。この正孔注入層は、上記正孔注入材料一種又は二種以上からなる一層で構成されていてもよいし、あるいは、前記正孔注入層とは別種の化合物からなる正孔注入層を積層したものであってもよい。また、有機半導体層は、発光層への正孔注入又は電子注入を助ける層であって、 $10^{-10}$ S/cm以上の導電率を有するものが好適である。このような有機半導体層の材料としては、含チオフェンオリゴマー、含アリールアミンオリゴマーなどの導電性オリゴマー、

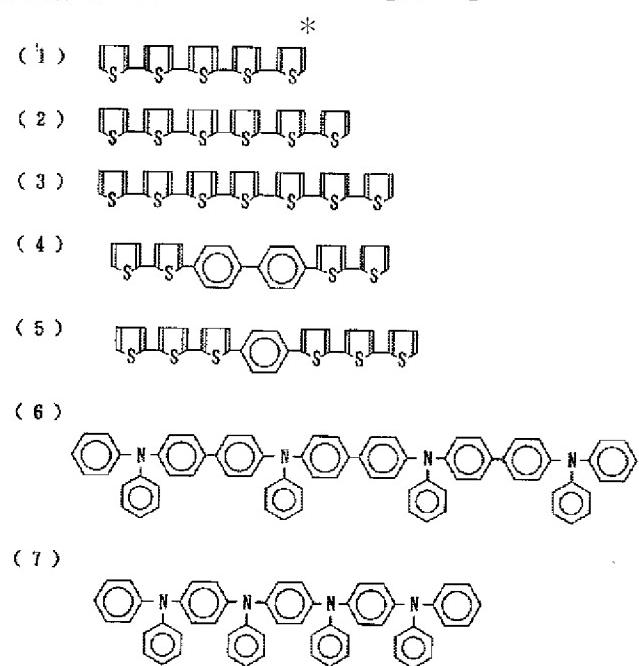
含アリールアミンデンドリマーなどの導電性デンドリマーなどが挙げられる。

【0056】本発明のEL素子における該正孔注入層は、上記化合物を、例えば真空蒸着法、スピンドルコート法、LB法などの公知の薄膜法により製膜して形成することができる。この正孔注入層の膜厚は、特に制限はないが、通常は5nm～5μmである。この正孔注入層は、上記正孔注入材料一種又は二種以上からなる一層で構成されていてもよいし、あるいは、前記正孔注入層とは別種の化合物からなる正孔注入層を積層したものであってもよい。また、有機半導体層は、発光層への正孔注入又は電子注入を助ける層であって、 $10^{-10}$ S/cm以上の導電率を有するものが好適である。このような有機半導体層の材料としては、含チオフェンオリゴマー、含アリールアミンオリゴマーなどの導電性オリゴマー、含アリールアミンデンドリマーなどの導電性デンドリマー

ーなどを用いることができる。具体的には、

\* 【化21】

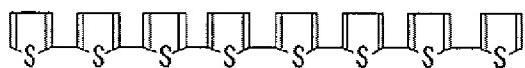
【0056】



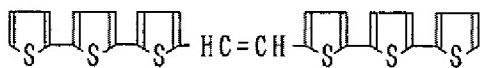
【0057】

20 【化22】

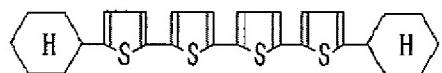
(8) 33



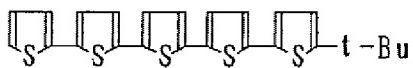
(9)



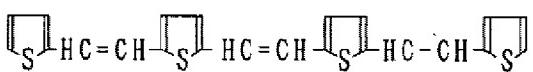
(10)



(11)



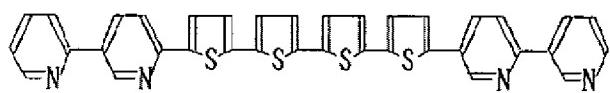
(12)



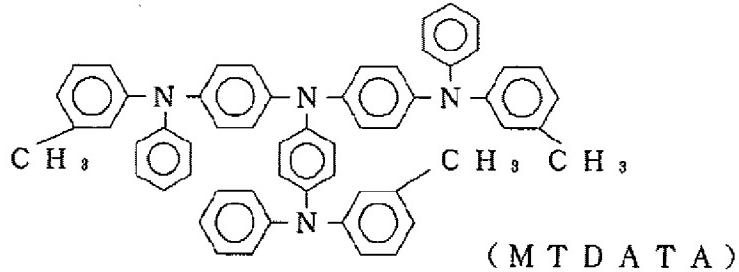
(13)



(14)



(15)



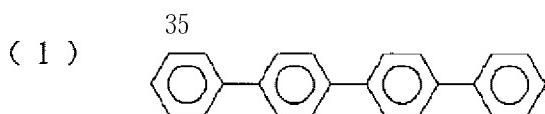
【0058】などが挙げられる。さらに、電子障壁層は、電子を発光層内に閉じ込める役割をもつ層であって、発光層と陽極との間に設けられ、正孔輸送性に優れることが望ましい。このような電子障壁層の材料として

は、例えば

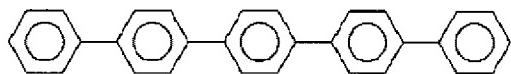
【0059】

【化23】

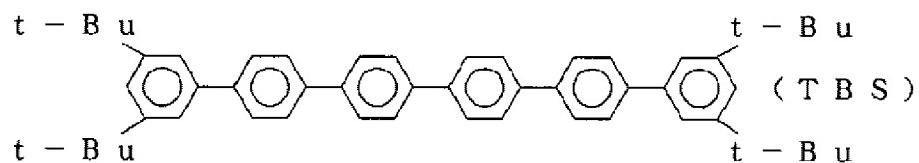
36



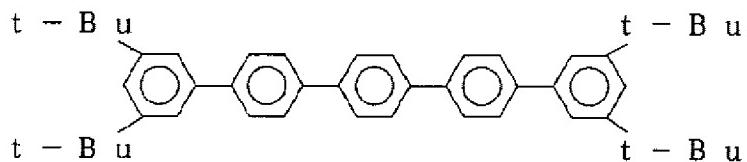
( 2 )



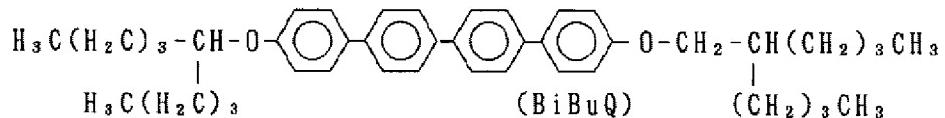
( 3 )



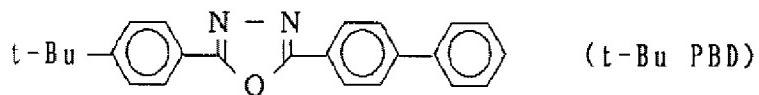
( 4 )



( 5 )

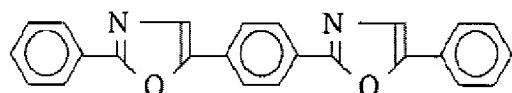


( 6 )

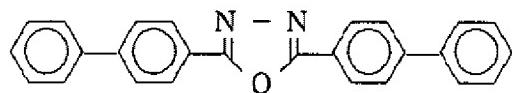


【0 0 6 0】

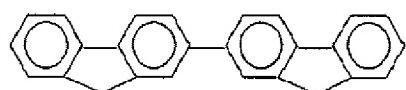
【化24】

37  
(7)

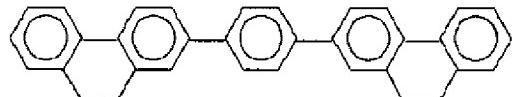
(8)



(9)



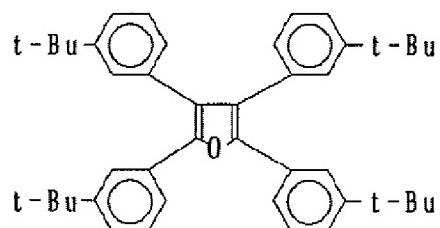
(10)



(11)



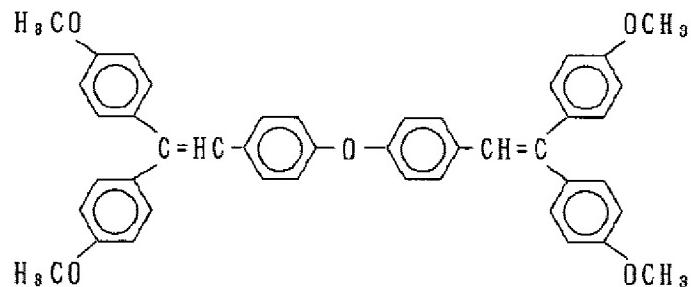
(12)



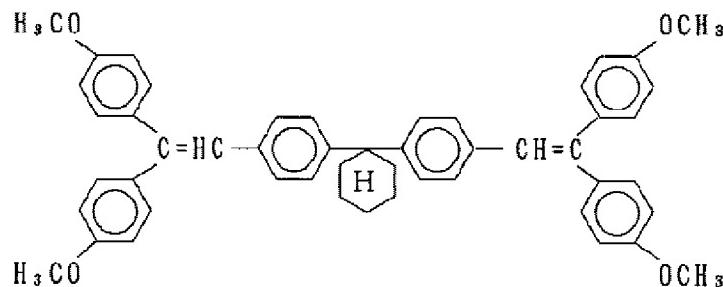
【0061】

【化25】

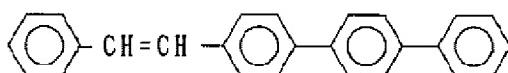
(13)



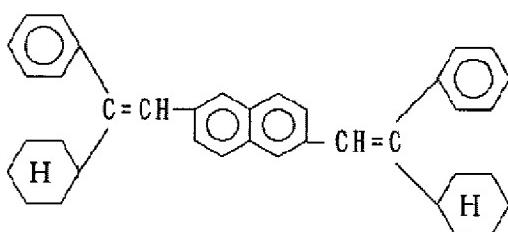
(14)



(15)

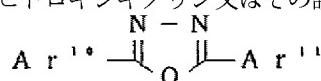


(16)



【0062】などを挙げることができる。

【0063】一方、電子注入層は、発光層への電子の注入を助ける層であって、電子移動度が大きく、また付着改善層は、この電子注入層の中で、特に陰極との付着が良い材料からなる層である。電子注入層に用いられる材料としては、例えば8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体、あるいはオキサジアゾール誘導体が好ましく挙げられる。また、付着改善層に用いられる材料としては、特に8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体\*



... (IV)



... (V)

【0066】(式中  $\text{A r}^{10} \sim \text{A r}^{13}$  はそれぞれ置換又は無置換のアリール基を示し、 $\text{A r}^{10}$  と  $\text{A r}^{11}$  及び  $\text{A r}^{12}$  と  $\text{A r}^{13}$  はそれぞれにおいてたがいに同一であっても異なっていてもよく、 $\text{A r}^{14}$  は置換又は無置換のアリーレン基を示す。) で表される電子伝達化合物が挙げられ

\* の金属錯体が好適である。上記8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体の具体例としては、オキシン(一般に8-キノリノール又は8-ヒドロキシキノリン)のキレートを含む金属キレートオキシノイド化合物が挙げられる。

【0064】一方、オキサジアゾール誘導体としては、一般式(IV)及び(V)

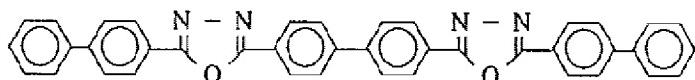
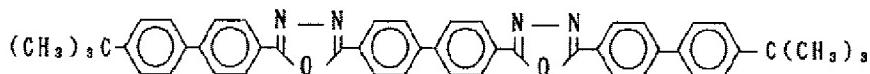
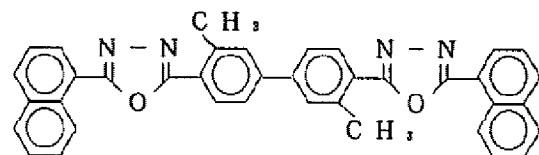
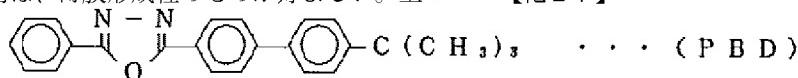
【0065】

【化26】

る。ここで、アリール基としてはフェニル基、ビフェニル基、アントラニル基、ペリレニル基、ピレニル基などが挙げられ、アリーレン基としてはフェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントラセニレン基、ペリレニレン基、ピレニレン基などが挙げられる。また、置

換基としては炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基又はシアノ基などが挙げられる。この電子伝達化合物は、薄膜形成性のものが好ましい。上\*

\*記電子伝達化合物の具体例としては、  
【0067】  
【化27】



【0068】などが挙げられる。

【0069】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0070】製造例1 K-1の製造

300ミリリットルの三つ口フラスコに、N, N'-ジフェニル-4, 4'-ベンジジン（東京化成社製）2 g；1-ヨードアントラセン（ナード研究所社製）5 g, 無水炭酸カリウム10 g及び銅1 gを入れ、ジメチルスルホキシド（DMSO）200ミリリットルに溶解し、200℃で8時間加熱し、攪拌した。反応終了後、無機物をろ別し、溶媒を減圧下で留去したのち、残渣をシリカゲル（広島和光社製）を充填したカラムでトルエンを展開溶媒として精製したところ、黄色粉末1.8 gを得た。このものは、NMR及びFD-M S（フィールドディフュージョンマススペクトル）の測定より、N, N'-ジフェニル-4, 4'-ベンジジン（K-1）と同定した。

【0071】製造例2 K-2の製造

製造例1において、1-ヨードアントラセンの代わりに1-ヨードピレン（ナード研究所社製）を用いた以外は、製造例1と同様に反応し、精製したところ、黄色粉末1.5 gを得た。このものは、NMR及びFD-M Sの測定より、N, N'-ジフェニル-4, 4'-ベンジジン（K-2）と同定した。

【0072】製造例3 K-3の製造

製造例1において、N, N'-ジフェニルベンジジンの

代わりに1, 6-ジアミノピレン（東京化成社製）を用い、かつ1-ヨードアントラセンの代わりにヨードベンゼン（東京化成社製）20 gを用いた以外は、製造例1と同様に反応し、精製したところ、黄色粉末1.4 gを得た。このものは、NMR及びFD-M Sの測定より、N, N, N', N'-テトラフェニル-1, 6-ジアミノピレン（K-3）と同定した。

【0073】製造例4 K-4の製造

製造例1において、N, N'-ジフェニルベンジジンの代わりにN, N'-ジフェニル-1, 3-フェニレンジアミン（ナード研究所社製）を用い、かつ1-ヨードアントラセンの代わりに1-ヨードピレン（ナード研究所社製）を用いた以外は、製造例1と同様に反応し、精製したところ、黄色粉末1.5 gを得た。このものは、NMR及びFD-M Sの測定より、N, N'-ジフェニル-1, 3-フェニレンジアミン（K-4）と同定した。

【0074】製造例5 K-5の製造

製造例1において、N, N'-ジフェニルベンジジンの代わりに1-アミノピレンを用い、かつ1-ヨードアントラセンの代わりにヨードベンゼン10 gを用いた以外は、製造例1と同様に反応し、精製したところ、黄色粉末1.9 gを得た。このものは、NMRとFD-M Sの測定より、N, N'-ジフェニル-1-アミノピレン（K-5）と同定した。

【0075】製造例6 K-6の製造

300ミリリットルの三つ口フラスコに、1-アミノアントラセン（アルドリッヂ社製）2 g；2, 5-ビス-(4-ヨードフェニル-1-イル)-チオフェン（ナード研究所社製）2 g, 無水炭酸カリウム10 g及び銅1

gを入れ、DMSO 200ミリリットルに溶解し、200℃で8時間加熱攪拌した。反応終了後、無機物をろ別し、減圧下で溶媒を留去したのち、残渣を、シリカゲル（広島和光社製）を充填したカラムでトルエンを展開溶媒として精製し、黄色粉末1.7gを得た。次に、300ミリリットルの三つ口フラスコに、この黄色粉末1.5g、ヨードベンゼン10g、無水炭酸カリウム10g及び銅1gを入れ、DMSOに溶解し、200℃で8時間加熱攪拌した。反応終了後、無機物をろ別し、減圧下で溶媒を留去したのち、残渣を、シリカゲル（広島和光社製）を充填したカラムでトルエンを展開溶媒として精製し、黄色粉末0.68gを得た。このものは、NMR及びFD-MSの測定より、2,5-ビス-[4-(N-(アントラセン-1-イル)-N-フェニル)アミノフェニル]チオフェン(K-6)と同定した。

【0076】実施例1～6及び比較例1

25mm×75mm×1.1mmのガラス基板上に、ITOを蒸着法にて100nmの厚さで製膜したもの（ジオマティック社製）を透明支持基板とした。なお、この基板は、イソプロピルアルコール中で5分間超音波洗浄後、窒素を吹きつけて乾燥し、UVオゾン洗浄(UV300, サムコインターナショナル社製)を30分間行ったものである。この透明支持基板を市販の蒸着装置(日本真空技術(株)製)の基板ホルダーに固定し、モリブデン製抵抗加熱ポートにMTDATA 200mgを入れ、他のモリブデン製抵抗加熱ポートにDPVBi 200mgを入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ポートに正孔輸送材であるNPD 200mgを入れ、さらに他のモリブデン製抵抗加熱ポートに第1表に示す種類の蛍光性ドーパント〔化合物(A)〕200mgを入れ、真空槽を $1 \times 10^{-4}$ Paまで減圧した。その後MTDATAの入った前記ポートを215～220℃まで加熱し、蒸着速度0.1～0.3nm/秒で透明支持基板上に蒸着して、膜厚60nmの正孔注入層を製膜させた。次に、真空槽より基板を取り出すことなく、NPDの入ったポートを加熱し、膜厚20nmの正孔輸送層を正孔注入層の上に製膜した。このとき、基板の温度は室温であった。これを真空槽より取り出すことなく、NPD層上にDPVBiをホスト材料として40nm積層した。このとき同時に化合物(A)のポートを加熱し、発光層に化合物(A)を混合した。このときの蒸着速度はDPVBiの蒸着速度(第1表に示す(B))に対して、化合物(A)の蒸着速度を(C)(第1表に示す)とした。したがって、

10

20

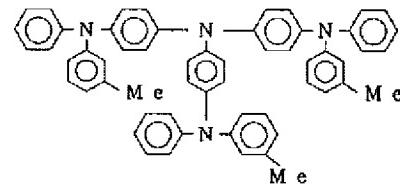
30

40

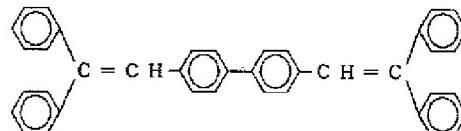
混合比〔ホスト材料に対する化合物(A)の割合〕は(D)(第1表に示す)となった。その後、真空槽を大気圧に戻し、新たにモリブデン製抵抗加熱ポートに電子注入層の材料である8-ヒドロキシキノリン・アルミニウム錯体を入れ、さらにモリブデン製抵抗加熱ポートにマグネシウムリボン1gを入れ、タンダーステン製バスケットに銀ワイヤーを500mg入れて、真空槽を $1 \times 10^{-4}$ Paまで減圧した。次いで、蒸着速度0.01～0.03nm/秒で8-ヒドロキシキノリン・アルミニウム錯体を蒸着し電子注入層を20nm形成した。さらに、銀を蒸着速度0.1nm/秒、マグネシウムを蒸着速度1.4nm/秒で同時蒸着して銀：マグネシウム混合電極を陰極とした。膜厚は150nmであった。得られた素子に、電圧8Vを印加し、電流量、素子の輝度を測定して発光効率を算出した。得られた結果を第2表に示す。なお、MTDATA, DPVBi及びNPDの構造は次のとおりである。

【0077】

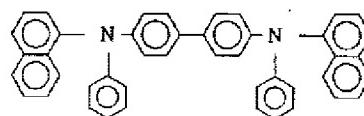
【化28】  
MTDATA



DPVBi



NPD



【0078】  
【表1】

第1表

	蛍光性ドーパント 〔化合物(A)〕	(B) (nm/秒)	(C) (nm/秒)	(D) 混合比 (重量%)
実施例1	K-1	2.5 ~ 3.0	0.12	約4.0
実施例2	K-2	3.0 ~ 5.0	0.09	1.8 ~ 2.9
実施例3	K-3	3.0 ~ 4.0	0.07	1.5 ~ 1.9
実施例4	K-4	2.5 ~ 3.0	0.05 ~ 0.07	1.6 ~ 2.7
実施例5	K-5	2.5 ~ 3.0	0.05 ~ 0.07	1.6 ~ 2.7
実施例6	K-6	2.5 ~ 3.2	0.1 ~ 0.12	約3.2
比較例1	ペリレン	3.0 ~ 4.0	0.05	1.2 ~ 1.6

【0079】

\* \* 【表2】

第2表

	電流量 (mA/cm <sup>2</sup> )	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	発光効率 (lm/W)	発光色
実施例1	3.3	101	1.2	青色
実施例2	2.58	160	2.4	緑味青色
実施例3	4.0	130	1.3	青色
実施例4	9.0	139	0.58	青色
実施例5	4.5	120	1.0	青色
実施例6	7	120	0.67	青緑色
比較例1	6.7	90	0.53	緑味青色

【0080】以上の結果、本発明の素子は、蛍光性ドーパントとしてペリレン（特開平5-198378号公報記載の蛍光性ドーパント）を用いた比較例1のものに比べて、発光効率が優れていることが分かる。次に各素子を初期輝度300 cd/m<sup>2</sup>にて乾燥室素雰囲気下で駆動し、半減寿命（初期輝度が半分になる時間）を求めた。結果を第3表に示す。尚、初期輝度100 cd/m<sup>2</sup>で試験した結果は、第3表の約3.5倍程度の寿命が得られている。従って、本発明の素子は初期輝度100 cd/m<sup>2</sup>の条件では2500時間～1100時間の寿命が得られるものである。

【0081】

【表3】

40

第3表

	半減寿命 (時間)	
	初期輝度 300 cd/m <sup>2</sup>	初期輝度 100 cd/m <sup>2</sup>
実施例1	340	1200
実施例2	700	2500
実施例3	650	2300
実施例4	320	1100
実施例5	480	1700
実施例6	650	2300
比較例1	150	500

【0082】第3表から分かるように、本発明の素子は、比較例1のものに比べて寿命が大幅に改善されている。

【0083】比較例2

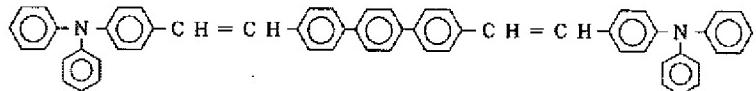
蛍光性ドーパント〔化合物(A)〕として、PAVTP（国際特許公開94-6157号記載の蛍光性ドーパント）を用いた以外は、実施例1と同様にして素子を作製し、初期輝度300 cd/m<sup>2</sup>で半減寿命を求めたとこ

50

ろ、半減寿命は300時間であり、本発明の素子に比べて寿命が短く、劣っていた。尚、初期輝度100cd/ $m^2$ の時での試験結果は半減寿命1000時間であつ

\*た。なお、P A V T Pの構造を次に示す。  
【0084】  
【化29】

## P A V T P



## 【0085】

【発明の効果】本発明の有機EL素子は、正孔と電子とが再結合する再結合領域又は該再結合に応答して発光する発光領域の少なくともいずれかに、特定の構造の蛍光

- 10 性ドーパントを含有させたものであって、長時間駆動しても発光色の変化が少いなど、長寿命を有し、かつ発光効率が高く、例えば情報産業機器のディスプレイなどに好適に用いられる。